Über das

# 1- und 2-Chlorcumaron

und die

# Aufspaltung des Furanringes im Cumaronmolekül.

---

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

**Karl Paul Grälert**
aus Rostock.

**Rostock.**
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1900.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

*Meinen Eltern!*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0069

# Allgemeiner Teil.

Bei vielen chemischen Prozessen, die zum Aufbau oder zum genaueren Studium neuer Verbindungen dienen, spielen die Halogenverbindungen eine wichtige Rolle, da je nach der Konstitution das Halogenatom eine mehr oder minder grosse Beweglichkeit zeigt und einerseits nur aus der Verbindung zu entfernen, andererseits aber auch gegen die verschiedensten Reste zu ersetzen ist. Meine Arbeit lenkte mein Interesse insbesondere auf den Ersatz durch Hydroxyl und dessen Derivate unter dem Einfluss von alkoholischem Kali. Ich habe deshalb in der Literatur nachgeforscht, welche Bedingungen für den Ersatz aufgestellt worden oder aus den Einzelangaben zu erkennen sind, oder wann mit den gleichen Mitteln statt dessen Halogenwasserstoff abgespalten wird.

Gründliche und systematisch ausgeführte Untersuchungen liegen nur über die aliphatischen Monohalogenalkyle von J. U. Nef[1] vor. Er fand, dass in den meisten Fällen Ersatz und Abspaltung nebeneinander hergehe, dass aber primär gebundenes Halogen leichter gegen $OC_2H_5$ ausgetauscht, sekundär gebundenes zum grössten Teil abgespalten wird. Tertiäres wird fast nur abgespalten; in den wenigen Fällen, wo trotzdem ein Äther entsteht, soll dieser erst sekundär gebildet werden, was daraus hervorgeht, dass auch aus dem verwandten sekundären Halogenalkyl und aus dem Äther besonders mit überschüssigem festen Ätzkali und wenig Alkohol der tertiäre Äther

[1] A. **209**, 126 ff.

gebildet wird, während in anderen Fällen Äthene keinen Alkohol anlagern. Weiter hängt nach Nef das gegenseitige Verhältnis der Endprodukte von dem Molekulargewicht des Halogens ab, so dass Chlor mehr Äther, Brom mehr Äthen bildet, Jod aber fast nur abgespalten wird. Nach Wildermann nimmt auch die Geschwindigkeit der Abspaltung vom Jod zu Brom zu Chlor ab.[1] Eine weitere Gesetzmässigkeit hat ausser Nef schon Sokolow[2] erkannt, dass nämlich auch die Natur des Nachbarkohlenstoffs von Einfluss ist, indem eine Methingruppe, d. h. die Konfiguration

$$\begin{matrix} R^1 \\ R \end{matrix} > CH - CH_2X,$$

leichter Wasserstoff zur Abspaltung von HX hergiebt als eine Methylengruppe in Verbindungen wie

$$R - CH_2 - CH_2X;$$

daher findet zwischen zwei verschiedenen Gruppen die Abspaltung immer nach dem wasserstoffärmsten Kohlenstoff hin statt.[3] Bei einem benachbarten tertiären Kohlenstoffatom kann die Abspaltung nicht ohne weiteres erfolgen, und doch lässt dies einen Ersatz noch weniger zu, daher tritt bei

$$(CH_3)_3 \equiv C - CH_2Br$$

mit alkoholischem Kali zugleich Umlagerung zu

$$(CH_3)_2 > C = CH\,CH_3 \text{ ein,}[4]$$

Nef hat diese Verbindung nicht gekannt und kein Urteil darüber ausgesprochen; er hätte hier infolge einer bei primären Gruppen leicht möglichen Methylendissotiation[5] wohl einen glatten Ersatz erwartet; in gleicher Weise giebt

$$(CH_3)_3\,C - CH\,Br\,CH_3$$

[1] Z. f. ph. Ch. 8, 661; Ref. B. **25**, c, 69.
[2] J. r. **19**, 204; Ref. B. **20**, c, 629.
[3] Saytzew. A. **179**, 296.
[4] Tissier. A. ch. [6] **29**, 358; Centr. Bl. **1893**, 2, 358.
[5] A. **209**, 126.

in geringer Menge

$$(CH_3)_2\,C = C\,(CH_3)_2$$

hauptsächlich aber

$$(CH_3)_3\,C - CH = CH_2.$$[1]

Die ungesättigten Verbindungen halten das Halogen an der Doppelbindung bekanntlich sehr fest, was auch durch die Abspaltungsgeschwindigkeit[2] objektiv bestätigt wird. Ein Ersatz durch OH tritt unter gleichzeitiger Umlagerung in die gesättigte Verbindung durch Pb O und Wasser[3] ein. Durch alkoholisches Kali tritt nur weitere Abspaltung ein in der Regel so, dass eine Acetylenbindung hergestellt wird; nur wenn ein Methinwasserstoffatom zur Verfügung steht, scheint dies bevorzugt zu werden, indem Allenbindung entsteht, wahrscheinlich wird diese Abweichung aber durch nachträgliche Umlagerung hervorgerufen. So liefern

$$CH_3 - C\,Cl = CH_2 : CH_3 - C \equiv CH$$[4]

und $CH_3\,CH_2 - C\,Cl = CH_2 : CH_3\,CH_2 - C \equiv CH,$[5]

dagegen giebt

$$(C_2\,H_5)_2 > CH - C\,Cl = CH_2$$

$$(C_2\,H_5)_2 > C = C = CH_2.$$[6]

Leider ist die charakteristische Verbindung

$$(CH_3)_2 > CH - C\,Cl = CH\,CH_3,$$

die über die Bevorzugung der Acetylen- oder Allenbindung entscheiden könnte, nicht sicher bekannt.

---

[1] Couturier. A. ch. [6] **26**, 470; Ref. B. **26**, 4, 14.
[2] Wildermann. Z. f. ph. Ch. **8**, 661; Ref. B. **25**, c, 69.
[3] Eltekow. B. **11**, 989.
[4] Friedel. A. **134**, 262.
[5] Bruylants. B. **8**, 412.
[6] Ipatjew. J. r. **31**, 323; Centr. Bl. **1899**, 2, 18.

Selbstverständlich gehen

$CH_3 - CH = CH\,Cl$ in

$CH_3 - C \equiv CH$[1] und

$CH_3 - CH = CBr\,CH_3$ in

$CH_3 - C \equiv C - CH_3$[2] über.

Die Allenbildung tritt auch ein, wenn an der Doppelbindung kein H mehr vorhanden ist

$(CH_3)_2 > C = C\,Br - CH_3$ giebt

$(CH_3)_2 > C = C = CH_2$[3] und

$(CH_3)_2 > C = C\,Br - CH_2 - CH_3$:

$(CH_3)_2 > C = C = CH - CH_3$[4] und

$(CH_3)_2 > C = C\,Br - CH < (CH_3)$:

$(CH_3)_2 > C = C = C < (CH_3)_2$.[5]

In Verbindungen wie $(CH_3)_2 > C = CH\,Cl$ wird Cl ersetzt, da eine Abspaltung von $H\,Cl$ nicht möglich ist. Trotzdem der Versuch mehrfach wiederholt worden ist,[6] ist leider nicht angegeben worden, ob der Prozess glatt verläuft, da sonst ja noch die Möglichkeit besteht, dass wie bei der analogen gesättigten Verbindung daneben Umlagerung stattfindet.

Ein leichter Ersatz tritt bei ungesättigten Verbindungen ein, wenn das Halogen nicht an der Doppelbindung sondern an dem nächsten Kohlenstoffatom liegt.

---

[1] Wislicenus. A. **248**, 307.

[2] Wislicenus u. Hölts. A. **250**, 232.

[3] Ipatjew. J. r. **27**, 362; Centr. Bl. **1899** I, 1222. B. **29**, 91.

[4] Ders. J. r. **27**, 347; Centr. Bl. **1896** I, 836. B. **29**, 4, 91.

[5] Henry. B. **8**, 400.

[6] Butlerow. Z. f. Ch. 1870, 524. Eltekow. J. r. **9**, 163; Ref. B. **10**, 705. Scheschukow. J. r. **16**, 495; Ref. B. **17**, c, 413.

$CH_2 = CH - CH_2\,Cl$ giebt glatt

$CH_2 = CH - CH_2\,OC_2\,H_5$

aber auch in sehr geringer Menge

$$CH_2 = C = CH_2,$$[1]

das meist übersehen wurde. Ebenso verhält sich

$$(CH_3)>C = CH - CH_2\,Br,$$[2]

dagegen giebt

$$CH_2 = C(CH_3) - CH_2\,Cl$$[3]

nur den Äther.

Dass hier thatsächlich ein Einfluss der negativen Doppelbindung vorliegt, zeigt sich darin, dass auch ein sekundäres Bromatom in

$(CH_3)_2>C = CH - CH\,Br - CH_3$ leicht durch

$OC_2\,H_5$

ersetzt wird und dabei nur in geringer Menge ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht.[3] Auf weiter entfernte Halogenatome wird sich der Einfluss der Doppelbindung nicht ausdehnen, diese verhalten sich ganz wie in gesättigten Verbindungen.

Die Natur des Halogens kann hier nur die Leichtigkeit der Reaktion beeinflussen, da schon Chlor, das ja sonst noch am leichtesten ersetzt wird, an der Doppelbindung hauptsächlich abgespalten und selbst Brom noch leicht ersetzt wird, wenn es an einem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatom steht.

Von den zweifach halogenierten haben für mich die Verbindungen besonderes Interesse, in denen die beiden Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen liegen, da in dem Cumaronchlorid die gleiche Konstitution vorliegt. Zusammenhängende Untersuchungen sind hierüber

---

[1] Vaubel. B. **24**, 1685.

[2] Ipatjew. J. r. **31**, 323; Ref. Centr. Bl. **1899**, 219.

[3] Scheschukow. J. r. **16**, 495; Ref. B. **17**, c, 413.

nicht angestellt worden, doch liegt genügend Material vor um die recht einfache Gesetzmässigkeit zu erkennen: es herrscht hier durchweg die Neigung, ein Halogenatom abzuspalten, und zwar in der Regel nach dem andern Halogenatom hin, und weiter das tertiäre vor dem sekundären, dies wieder vor dem primären, doch wird ein primäres neben einem sekundären auch (zum kleineren Teil) zuerst abgespalten, was wohl seinen Grund in der grösseren Beweglichkeit des Methinwasserstoffs hat. In allen Fällen wird aber ohne Rücksicht auf diese Regel bei verschiedenen Halogen zuerst Jod, dann Brom, zuletzt Chlor abgespalten. Alkoholisches Kali bewirkt niemals Ersatz, doch gelingt bei dem einzig möglichen Fall zweier primärer Halogene (im Äthylenchlorid) der Ersatz schon durch $C_6H_5ONa$[1] und $CH_3C_6H_4ONa$;[2] in den meisten anderen Fällen gelingt der Ersatz durch verschiedene andere Mittel, so durch KSH,[3] durch Silbersalze,[4] $KO\,CO\,CH_3$,[5] $K_2CO_3$,[6] $PbO + H_2O$[7] oder endlich durch Überhitzen mit Wasser[8] allein. Im $CH_2J - CH_2J$ wird sogar ein Jodatom beim Erwärmen mit Alkokol durch $OC_2H_5$ ersetzt,[9] diese Ersatzfähigkeit, wie auch oben durch Phenolnatrium, dürfte wohl durch die beständigen $CH_2$ Gruppen bedingt sein. Durch alkoholisches Kali verliert auch dies Jodid HJ, während in

$$CH_3 - CHJ - CH_2J$$ [10]

und den übrigen $J_2$ austritt. Die gleiche Herausnahme

[1] Solonina. J. r. **30**, 606; Ref. Centr. Bl. **1899**, 1, 25.
[2] Fuchs. B. **2**, 627. Schreiber. B. **24**, 190 u. 196.
[3] Löwig u. Weidmann. A. **36**, 322. Werner. J. 1862, 424.
[4] Wurtz.
[5] Demole. A. **177**, 45.
[6] Zeller u. Hüfner. J. pr. [2] **11**, 229; Ref. Centr. Bl. **1875**, 388.
[7] Eltekow. B. **11**, 989.
[8] Niederist. A. **186**, 393 u. **196**, 354.
[9] Baumstark. B. **7**, 2, 1172, vgl. Demole B. **9**, 743.
[10] Berthelot u. Luca J. 1854, **453**.

des Halogens allein findet meist bei ditertiären Verbindungen statt, so bei

$$(CH_3)_2 > CBr - CBr < (CH_3)_2,^1$$

doch geht hier eine geringe Abspaltung von HBr zu

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > C - C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}^2$$

und teilweiser Ersatz zu dem ungesättigten Äther:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > C - C(OC_2H_5) < (CH_3)_2{}^3$$

nebenher.

Die Dihalogenverbindungen, welche die Halogene in $\beta$-Stellung oder noch weiter entfernt tragen, zeigen scheinbar ein sehr buntes Verhalten, im Grunde aber doch ganz das der Monohalogenalkyle: zunächst giebt ein Atom je nach seiner Bindungsart mehr Äther oder Äthen, da aber jedes zuerst in Reaktion treten kann, so können bei unsymmetrischem Bau schon $2 \times 2$ Produkte im Anfang entstehen; diese einfach halogenierten Verbindungen reagieren wieder in zwei Richtungen, so dass die Zahl der möglichen Endprodukte recht gross ist, wenn sie auch durch das Zusammenfallen einzelner etwas eingeschränkt wird. Thatsächlich findet die Umsetzung doch vorzugsweise in einem Sinne statt, und da diese Auswahl zweimal geschieht, verschiebt sich die Ausbeute sehr zu Gunsten einer oder weniger Verbindungen, diese wurden dann gefunden und bedingen die äussere Regellosigkeit. Schon aus dem einfachsten Vertreter dieser Klassen, dem

$$CH_2Cl - CH_2 - CH_2Cl,$$

---

1 Solonina. J. r. **30**, 826; Ref. C. **99**, 1, 248.
2 Couturier. A. Ch. [6] **26**, 433; Ref. B. **26**, 413.
3 Kondakow. J. pr. [2] **59**, 293; Ref. C. **99**, 1, 1153.

können fünf verschiedene Produkte entstehen, die alle gefunden worden sind. Zunächst entsteht daraus hauptsächlich

$$CH_2Cl - CH_2 - CH_2OC_2H_5$$[1]

und weniger

$$CH_2Cl - CH = CH_2,$$[2]

das erste liefert dann weiter vorzugsweise

$$CH_2(OC_2H_5) - CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$$[3]

neben

$$CH_2 = CH - CH_2OC_2H_5$$[4]

das zweite ebenfalls

$$CH_2 = CH - CH_2OC_2H_5,$$

neben sehr wenig

$$CH_2 = C = CH_2,$$

dies letzte wurde nicht direkt erhalten, da es ja wie oben erwähnt aus

$$CH_2 = CH - CH_2Cl$$

nur in sehr kleiner Ausbeute entsteht. Bei den höheren, die meist von Solonina[5] und von Ipatjew[5] untersucht worden sind, sind immer nur einzelne Produkte gefunden worden. Auffallend und zugleich ein Zeichen für die Beständigkeit der $CH_2$- und $CH_3$-Gruppen und die Festigkeit des Chloratoms ist, dass

$$(CH_3)_2{>}CCl - CH_2 - CCl{<}(CH_3)_2$$[6]

von alkoholischem Kali in der Siedehitze nicht angegriffen wird, während dies bei

$$(CH_3)_2{>}CBr - CH_2 - CH_3$$[7]

leicht geschieht.

[1] Perkin jun. B. **27**, 216. Lohmann. B. **24**, 2632.

[2] Reboul. C. r. **76**, 1270; Ref. Centr. Bl. **1873**, 466, B. **6**, 1, 681.

[3] Solonina. J. r. **30**, 826; Ref. Centr. Bl. **1899**, 1, 248, vgl. Perkin u. Lohmann l. c.

[4] Solonina u. Reboul l. c.

[5] Ref. Centr. Bl. **1896**, 1899 l. c.

[6] Pogorzelsky. J. r. **30**, 977; Ref. Centr. Bl. **1899**, 773.

[7] Nef. A. **309**, 139.

Die Aldehydchloride, die beide Chloratome an einem endständigen Kohlenstoff tragen, spalten immer HCl ab, wenn das Nachbarkohlenstoffatom noch Wasserstoff enthält, und nur solche sind bekannt. So giebt

$$CH_3 - CHCl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl$$ [1]

und

$(CH_3)_2>CH - CHCl_2$ geht in

$(CH_3)_2>C = CHCl$ [2] über.

Auch die Ketonchloride spalten leicht HCl ab,

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CCl_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$ [3]

schon von selbst,

$$(CH_3)_2>CH\,CCl_2 - CH_2 - (CH_3)_2$$ [4]

beim Destillieren, beide mit alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber die übrigen zeigen kein gleichmässiges Verhalten. Wenn die Gruppe $-CCl_2-$ neben einer $CH_3$-Gruppe steht, greift sie meist in diese ein, so dass bei weiterer Einwirkung ein einseitig substituiertes Acetylen entsteht, dabei ist es gleichgültig, was für eine Gruppe auf der anderen Seite liegt, so geben:

$$CH_3 - CCl_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CCl = CH_2$$ [5]

$$CH_3 - CH_2 - CCl_2 - CH_3 \rightarrow CH_3\,CH_2 - CCl = CH_2$$ [6]

$$(CH_3)_2>CH - CCl_2 - CH_3 \rightarrow (CH_3)_2>CH - CCl = CH_2,$$ [7]

---

[1] Würtz u. Frapolli. A. **108**, 224.
[2] Oeconomides. B. **14**, 1201.
[3] Tawildarow. B. **9**, 1442.
[4] Henry. B. **8**, 400.
[5] Friedel. A. **112**, 236.
[6] Bruylants. B. **8**, 412.
[7] Béhal. Bl. **49**, 25; Ref. B. **21**, c, 607.

dagegen giebt das analog konstituierte

$$(C_2H_5)_2>CH-CCl_2-CH_3$$

mit alkoholischem Kali bei 150—60°

$$(C_2H_5)_2>C=C=CH_2$$ [1] und

$$(CH_3)_2>CH-CH_2-CCl_2-CH_3$$ [2]

giebt bei 180°

$$(CH_3)_2>CH-C\equiv C-CH_3,$$

es erfolgt hier also die Abspaltung in umgekehrter Richtung. Zweifellos ist hier aber erst nachträglich durch die hohe Temperatur Umlagerung eingetreten, was nach Faworsky[3] ein allgemeines Verhalten der monosubstituierten Acetylene ist.

Die ungesättigten Dihalogenide zeigen naturgemäss wieder eine leichtere Ersetzbarkeit, da sonst oft benachbarte Doppelbindungen auftreten müssten, erst in zweiter Linie erfolgt eine Abspaltung zur Acetylenverbindung, wo dies nach der Konstitution möglich ist.

$$CH_2=CH-CHCl_2$$ [4]

giebt mit alkoholischem Kali

$$CH_2=CH-CH\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}$$

und mit

$$C_2H_5ONa : CH_2=CH-CH(OC_2H_5)_2,$$

daneben findet aber auch in geringer Menge Abspaltung statt, die entstandenen Verbindungen sind aber nicht genau untersucht worden.

[1] Ipatjew. J. r. **31**, 323; Ref. Centr. Bl. **1899**, 2, 17.
[2] Ipatjew. J. r. **27**, 347; Ref. Centr. Bl. **1896**, 1, 837.
[3] J. r. **19**, 414. J. pr. [2] **37**, 382, 531; Ref. Centr. Bl. **1887**, 1539 u. **88**, 1201.
[4] Aronstein. A. Spl. **3**, 181. Kekulé. A. **162**, 99.

Auch in

$$CHBr=CH-CH_2Br$$[1]

findet leicht Ersatz zu

$$CHBr=CH-CH_2OC_2H_5$$

statt, das zweite Bromatom wird dann wahrscheinlich wie auch in

$$CH_2=CCl-CH_2OC_2H_5$$[2]

abgespalten, das aus

$$CH_2=CCl-CH_2Cl$$

entsteht, und weiter

$$CH\equiv C-CH_2OC_2H_5$$

bildet. Bei stark angehäuftem Halogen werden bei Mangel an Wasserstoff zwei Halogenatome selbst abgespalten, so bei

$$CH_3-CClBr-CClBr_2,$$[3]

selbstverständlich in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod.

Bei den höher halogenierten Verbindungen findet ein Ersatz noch seltener statt, nur wenn die Halogenatome einzeln oder paarweise von den übrigen entfernt liegen, zeigen sie ganz das Verhalten der schon beschriebenen einfachen Chloride. Sind dagegen die Halogenatome näher zusammengerückt, so tritt immer zunächst teilweise Abspaltung ein, so dass ungesättigte einfachere Derivate entstehen, so giebt

$$CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$$[4]

nebeneinander

$$CH_2=CCl-CH_2Cl \text{ und}$$

$$CHCl=CH-CH_2Cl,$$

---

[1] Martinoff. B. **8**, 1318. Lespieau. A. ch. [7] **11**, 232; Ref. Centr. Bl. **1897**, 2, 181.

[2] Friedel u. Silva. J. 1872, **323**. Henry. B. **8**, 455.

[3] Pinner. A. **179**, 45.

[4] Friedel u. Silva. J. 1872, **323**.

sind dabei mehrere Halogenatome an einem Kohlenstoffatom, so wird gewöhnlich zuerst das halogenreichste davon befreit.

Doch hängt dies auch von der Art der benachbarten Gruppen ab, so dass

$$(CH_3)_2{>}C\,Br - CH_2\,Br_2,$$

weil anders der Wasserstoff fehlt,

$(CH_3)_2{>}C = CBr_2$[1] giebt und $CH_2\,Br - CH\,Br_2$

wegen des beweglicheren Methinwasserstoffs $CH_2 = C\,Br_2$[2] liefert.

Es wird für diesen letzten Fall besonders angegeben, dass die Reaktion nur in dieser einen Richtung verläuft, in den meisten Fällen gehen aber sicher verschiedene Reaktionen neben einander her.

Auf eine engere Systematik in diesem umfangreichen Gebiet einzugehen, würde für meine Zwecke zu weit führen. Ich habe auch nicht in den Kreis meiner Untersuchung gezogen, welchen Einfluss negative Gruppen auf die Austauschbarkeit ausüben. Ich vermute, dass sie in ähnlicher Weise wirken wie ein anderes Halogenatom, nur dass sie nicht selbst mit in Reaktion treten, dass ferner Gruppen mit einer Doppelbindung wie $C = O$, in ihrer Nähe, d. h. in $\alpha$-Stellung, einen Ersatz begünstigen. Es ist auch bemerkenswert, dass gerade ein $\beta$-Halogenatom besonders leicht abgespalten wird, da wohl die negative Gruppe die $\alpha$-ständigen Wasserstoffatome beweglicher macht.

Ein Einfluss negativer Gruppen liegt auch bei den Homologen des Benzols vor, die in der Seitenkette chloriert sind.

[1] Norton u. Williams. Am. **9**, 89; Ref. B. **20**, c, 503.
[2] Gray. Soc. **71**, 1024; Ref. C. **97**, 2, 257.

Es ist bekannt, dass

$$C_6H_5CH_2Cl,\ C_6H_5CHCl_2 \text{ und } C_6H_5CCl_3$$

Chlor gegen Hydroxyl austauschen, und dies ist erklärlich, da eine Abspaltung ja nicht möglich ist; steht das Halogen in längeren Seitenketten weiter entfernt, so verhält es sich ganz wie ein aliphatisches,

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Cl$$ [1]

giebt leicht den entsprechenden Äther. Weit interessanter sind aber die Derivate des Äthylbenzols, da sie eine dem Cumaron ähnliche Konstitution aufweisen, und da sich bei ihnen ein Einfluss zu Gunsten des Ersatzes geltend macht.

$C_6H_5CH_2 - CH_2Cl$ ist nicht mit alkoholischem Kali behandelt worden, und das entsprechende Bromid nicht in reinem Zustand bekannt, da es schon ohne äussere Mittel HBr verliert.

$$C_6H_5CHBr - CH_3$$ [2]

bildet vorzugsweise

$$C_6H_5CH(OC_2H_5) - CH_3 \text{ neben}$$
$$C_6H_5CH = CH_2.$$

Bei $CH_3C_6H_4 - CHBr - CH_3$ [3] ist die Menge des p-Methylstyrols zu nur 15 % bestimmt worden. Das Verhalten ist hier gerade umgekehrt wie man nach den Erfahrungen bei den rein aliphatischen Verbindungen erwarten sollte.

$$C_6H_5CHBr - CH_2Br$$

giebt mit alkoholischem Kali

$$C_6H_5CBr = CH_2,$$

vielleicht entsteht daneben etwas

$$C_6H_5CH = CHBr.$$ [4]

---

[1] Errera. G. **16**, 314.
[2] Schramm. B. **18**, 352. Thorpe. Z. 1871, **131**.
[3] Schramm. B. **24**, 1, 1332.
[4] Nef. A. **308**, 273.

Durch $KO\,CO\,CH_3$ und Eisessig oder durch $K_2\,CO_3$ lassen sich im Styroldibromid beide Bromatome durch OH ersetzen; es entsteht das interessante Glykol

$$C_6\,H_5\,CH\,OH - CH_2\,OH,^1$$

in geringer Menge daneben

$$C_6\,H_5\,CBr = CH_2.$$

Die beiden Chloride

$$C_6\,H_5\,CH_2 - CH\,Cl_2{}^2 \text{ und}$$

$$C_6\,H_5\,CCl_2 - CH_3{}^3$$

verlieren schon beim gelinden Erwärmen für sich oder mit alkoholischem Kali ein Molekül HCl; das letzte geht unter der Einwirkung von alkoholischem KCN in

$$C_6\,H_5\,C{<}\begin{pmatrix}OC_2\,H_5\\CN\end{pmatrix} - CH_3{}^4$$

über.

Es geht aus diesen Beispielen deutlich hervor, dass der negative Phenylrest ein $\alpha$-Halogenatom ersetzbarer, ein $\beta$-Halogenatom dagegen leichter abspaltbar macht.

Eine sehr elegante Bestätigung findet diese schon von Hell erwähnte Regel in seinen Untersuchungen an den Propenylderivaten des Benzols. Er fand als erstes Einwirkunsprodukt von alkoholischem $Na\,OC_2\,H_5$ auf Anethol[5] und Äthylisoeugenoldibromid[6]

$$(CH_3\,O) - C_6\,H_4 - CH\,(OC_2\,H_5) - CH\,Br - CH_3$$

und

$$\begin{pmatrix}CH_3\,O\\C_2\,H_5\,O\end{pmatrix}{>}C_6\,H_3 - CH\,(OC_2\,H_5) - CH\,Br - CH_3,$$

die erst bei weiterer Einwirkung in

$$(CH_3\,O)\,C_6\,H_4 - C\,(OC_2\,H_5) = CH - CH_3$$

[1] Zincke. A. **216**, 286.
[2] Forrer. B. **17**, 982.
[3] Friedel. C. r. **67**, 1192; J. 1868, **411**.
[4] Ladenburg. A. **217**, 105.
[5] Hell u. Hollenberg. B. **29**, 682.
[6] Hell u. Portmann. B. **29**, 676.

und die analoge Verbindung übergehen. Wie alle ungesättigten Äther durch Erwärmen mit Mineralsäuren in ungesättigte Hydroxylverbindungen und diese unter sofortiger Umlagerung in Aldehyde oder Ketone übergehen, so geben diese Äther schon unter dem Einfluss der sauren Laboratoriumsluft und schneller beim blossen Zusammenbringen mit Säuren die gesättigten $\alpha$-Ketone. Besonders interessant ist, dass die bromierten Äther bei Erhitzen, der zweite sogar schon bei der Destillation im Vakuum, Alkohol abspalten und

$$\left.\begin{matrix} CH_3\,O \\ C_2\,H_5\,O \end{matrix}\right\rangle C_6\,H_3 - CH = CBr - CH_3$$

bilden, so dass es anfangs den Anschein hatte, als ob direkt das $\alpha$-Bromatom abgespalten worden sei. Auch diese ungesättigten Bromide sind nicht imstande, das $\beta$-Bromatom zu ersetzen, sondern gehen glatt in

$$\left.\begin{matrix} CH_3\,O \\ C_2\,H_5\,O \end{matrix}\right\rangle C_6\,H_3\,C \equiv C - CH_3$$

über; ich erwähne dies mit Rücksicht auf die gleich zu besprechenden ungesättigten Derivate die — vielleicht nur scheinbar — ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigen.

Höher chlorierte Verbindungen wie

$$C_6\,H_5\,CCl_2 - CH_2\,Cl\,[1] \text{ und}$$
$$C_6\,H_5\,CH\,Cl - CH\,Cl_2\,[2]$$

geben wie die aliphatischen leicht Halogen ab soweit der Wasserstoff reicht, und auch

$$C_6\,H_5\,CHJ - CH_2\,J \text{ zerfällt leicht in}$$
$$C_6\,H_5 - CH = CH_2\,[3] + J_2$$

wie zu erwarten.

---

[1] Dyckerhoff. B. **10**, 120.
[2] Biltz. A. **296**, 268.
[3] Berthelot. Bl. **6**, 295. J. 1866, 615.

Anders aber bei den ungesättigten Verbindungen, die Nef[1] neuerdings genauer untersucht hat; nach ihm liefern

$$C_6H_5CBr=CH_2 \text{ und}$$
$$C_6H_5CH=CHBr \text{ beide}$$
$$C_6H_5C\equiv CH,$$

aber gerade das $\alpha$-Bromid „auffallend viel leichter", zugleich liefern beide in geringerer Menge denselben $\omega$-Äther

$$C_6H_5CH=CHOC_2H_5,$$

dieser kann daher erst durch sekundäre Anlagerung entstehen, was durch besondere Versuche bestätigt wird,[2] aber es ist bemerkenswert, dass die $-OC_2H_5$-Gruppe gerade in die $\beta$-Stellung geht. Übrigens geht auch dieser ungesättigte Äther durch Erwärmen mit Mineralsäure in

$$C_6H_5-CH_2-CHO \text{ über.}$$
$$C_6H_5CBr=CHBr \text{ und}$$
$$C_6H_5CJ=CHJ$$

geben mit alkoholischem Kali

$$C_6H_5C\equiv CBr \text{ und}$$
$$C_6H_5C\equiv CJ,$$

daneben entsteht beim Bromid in Spuren, beim Jodid reichlich

$$C_6H_5C\equiv CH$$

durch Austritt des Halogens selbst.

Diese halogensubstituierten Acetylene verhalten sich nun sehr merkwürdig: mit Silbersalzen, Kaliumacetat und Aminen treten noch nicht vollständig aufgeklärte Anlagerungen ein, ohne dass das Halogen dabei in Reaktion tritt.[3]

[1] Nef. A. **208**, 264.

[2] Besonders mit viel festem Ätzkali.

[3] Ebenso reagiert auch $CH_3-C\equiv CJ$, das ich wegen seiner Ausnahmestellung oben noch nicht erwähnt habe. Liebermann. A. **135**, 273.

Mit alkoholischem Kali entsteht aus

$$C_6H_5C{\equiv}CJ \text{ nur}$$
$$C_6H_5C{\equiv}CH,$$

dies entsteht auch bei

$$C_6H_5C{\equiv}CBr,$$

hauptsächlich liefert dies aber

$$C_6H_5CH_2COOH.$$

Mit $C_6H_5-C{\equiv}CCl$ ist es Nef gelungen, ein Zwischenprodukt zu fassen, das einen Einblick in den Mechanismus der Umsetzung gewährte. Es war dies

$$C_6H_5CH=C\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5,\end{matrix}$$

das durch Anlagerung entstanden ist und bei höherer Temperatur ebenfalls in Phenylessigsäure übergeht.

Von den diphenylierten Kohlenwasserstoffen sind nur die Derivate des Äthans von Interesse. Die Halogenderivate der symmetrischen sind sehr zu Abspaltung geneigt; so geht

$$C_6H_5CHCl-CHCl-C_6H_5 \text{ in}$$
$$C_6H_5CH=CCl-C_6H_5$$

und weiter in Tolan[1] über.

Dagegen hat Zincke[2] mit Silbersalzen und mit $KOCOCH_3$ Ester erhalten, die beim Verseifen zwei physikalisch verschiedene Alkohole liefern. Von den unsymmetrischen ist

$$(C_6H_5)_2CH-CHCl_2{}^3$$

wichtig, dies verliert als $\beta$-Chlorid, und da es $Cl_2$ an einem Kohlenstoffatom trägt, leicht HCl.

---

[1] Fittig u. Ammann. A. **168**, 74, Anm.
[2] A. **182**, 241 u. **198**, 138 u. **191**.
[3] Fritsch. A. **279**, 319.

Das dadurch entstandene

$$(C_6H_5)_2{>}C = CHCl$$

kann nicht weiter HCl abspalten und giebt daher mit $NaOC_2H_5$, aber erst bei 180°

$$(C_6H_5)_2{>}C = CHOC_2H_5,$$

merkwürdigerweise geben aber die im Phenylrest noch substituierten Verbindungen diese Reaktion nicht, sondern lagern sich unter HCl-Abspaltung zu symmetrischen Acetylenen um; so giebt

$$(CH_3 - C_6H_5)_2{>}C = CHCl:$$

$$CH_3C_6H_5C \equiv CC_6H_5CH_3$$

und ebenso wenn statt $CH_3$ die Gruppen $CH_3O$ — oder $C_2H_5O$ — vorhanden sind. Es ist dies einer der seltenen Fälle, in denen eine Phenylgruppe von Kohlenstoff zu Kohlenstoff wandert. Das einfachere

$$(C_6H_5)_2CH - CH_2Cl$$ [1]

spaltet mit alkoholischem Kali HCl ab, beim Destillieren für sich tritt aber auch die entsprechende Umlagerung zu $C_6H_5CH = CHC_6H_5$ ein.

Ungleich viel fester als bei allen bisher besprochenen Verbindungen sitzt das aromatisch gebundene Halogen. Das Brombenzol[2] selbst wird erst bei 220° von $NaOCH_3$ angegriffen und bildet dann

$$C_6H_5OCH_3, C_6H_5OH$$

und etwas $C_6H_6$. Etwas leichter tritt die Reaktion bei Anwesenheit von weiteren Bromatomen ein, so wird in $p\text{-}C_6H_4Br_2$ schon bei 150°, in $s\text{-}C_6H_3Br_3$ schon bei 120° 1, teilweise auch 2 und 3 Brom ersetzt. In den Halogenphenolen tritt bei der Ätzkalischmelze Austausch durch Hydroxyl ein; ein besonders wichtiger Fall der Ätzkalischmelze ist die Darstellung des Alizarins aus Dibromantrachinon. Sehr viel leichter beweglich wird das

[1] Hepp. B. **6**, 1439. B. **7**, 1409.

[2] Blau. M. **7**, 621. Ref. B. **20**, c, 712.

Halogen nach eingehenden Untersuchungen von Schöpff,[1] wenn eine $NO_2$-Gruppe in o-Stellung oder sonst zwei überhaupt negative in o- und p-Stellung oder in o- und o-Stellung stehen. Die gleichen Verhältnisse liegen auch beim Naphtalin vor, indem sich verschiedene $\alpha$-Chlornaphtalinsulfosäuren nach Patenten Öhlers[2] durch Erhitzen mit wässriger Kalilauge in $\alpha$-Naphtolsulfosäuren überführen lassen.

Eine stark auflockernde Wirkung übt in condensierten Kernen ein im Ringe befindliches Stickstoffatom aus, doch erstreckt sich diese Wirkung nicht auf das $\beta$-Halogen, dagegen werden das $\alpha$- und $\gamma$-ständige leicht ausgetauscht. Das Pyridin macht eine Ausnahme, hier ist das $\alpha$-Halogen fast noch fester gebunden als im Benzol, da nur das $\alpha$-Jodpyridin mit Aminen bei höherer Temperatur austauschbar ist, das $\alpha$-Chlor- oder Brompyridin aber weder mit Aminen noch mit alkoholischem Kali reagieren,[3] während $\beta$-Brompyridin und $\beta\beta_1$-Dibrompyridin bei 160° alles Brom durch $OC_2H_5$ ersetzen[4] und $\gamma$-Chlorpyridin mit $NaOCH_3$ schon bei 100° $C_5H_4N(OCH_3)$ bildet.[5] Selbst mit dem sonst recht leicht wirkenden KSH tritt beim $\alpha$-Chlorpyridin[6] erst bei 130—40° im Rohr Umsetzung ein. Auch in Stickstoffringen üben negative Gruppen den gleichen Einfluss wie im Benzolkern, was sich z. B. bei der $\alpha$-Chlornicotinsäure[7] in der Reaktionsfähigkeit gegen $NH_3$ zeigt.

Im Chinolin ist auch das $\alpha$-Chloratom beweglicher, schon bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem Kali

[1] B. **24**, 3784. Vgl. a. Lobry de Bruyn. B. **24**, 79 u. Häussermann u. Bauer. B. **29**. 2. 2083. Jackson u. Koch. Am. **21**, 510; Ref. Centr. Bl. **1899**, 2, 189 u. 371.

[2] Ref. B. **27**, 4, 693. B. **28**, 4, 84 u. 198.

[3] E. Fischer. B. **32**, 1300.

[4] Weidel u. Blau. M. **6**, 604 u. 659; Ref. B. **18**, c. 633.

[5] Haitinger u. Lieben. M. **6**, 320; Ref. B. **18**, c. 382.

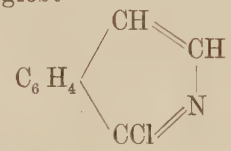
[6] Marckwald. B. **33**, 1556.

[7] Marckwald. B. **26**, 2187.

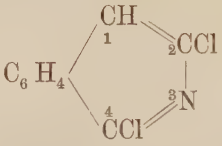
wird es durch $OC_2H_5$ ersetzt.[1] Hier bleibt das $\beta$-Halogen sehr fest, da z. B. aus $\alpha$-$\beta$-Dichlorchinolin[2] das $\alpha$-Chloratom leicht mit alkoholischem Kali ersetzt wird, das $\beta$-ständige aber erst durch Kalischmelze herausgeht.

Das $\gamma$-ständige Halogen ist in Chinolinen nach Ephraim[3] ebenso beweglich wie das $\alpha$-Halogen.

Im Isochinolin giebt



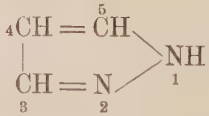
mit alkoholischem Kali die Äthoxylverbindung.[4] Bemerkenswert ist, dass



bei 100° nur das 4-Chloratom ersetzt,[5] vielleicht hat dies seinen Grund darin, dass das andere Chloratom, ebenso wie die $\beta$-Stellung im Chinolin, über Kohlenstoff hinweg in $\beta$-Stellung zum Benzolkern steht, und daher das Halogen nicht ersetzbar, andererseits aber wegen des aromatischen Charakters des Stickstoffringes nicht abspaltbar ist.

Auch in anderen Stickstoffringen liegen ähnliche Verhältnisse vor, ich will davon nur einiges kurz erwähnen.

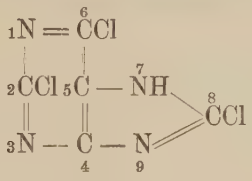
In den Pyrazolen



[1] Friedländer u. Ostermaier. B. **15**, 335.
[2] Friedländer u. Weinberg. B. **15**, 2679.
[3] B. **26**, 2229.
[4] Damerow. B. **27**, 2238.
[5] Gabriel. B. **19**, 2358.

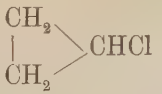
ist das Halogen in der Stellung 4 sehr beständig und von ganz aromatischem Charakter,[1] in 5 dagegen unter bestimmten Umständen durch Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht durch OH ersetzbar, indem dabei Antipyrine entstehen.[2]

Bei den Chlorpurinen macht sich ein Einfluss von Methylgruppen am Stickstoff geltend. Das Trichlorpurin

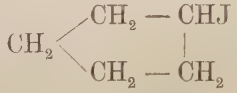


tauscht die Chloratome in der Reihenfolge 6, 2, 8 aus, das letzte sitzt sogar ziemlich fest; verschiedene methylierte Purine tauschen aber gerade zuerst 8, dann 6 und 2 aus.[3] Ein ähnlicher Einfluss des methylierten Stickstoffs scheint sich auch beim Pyridin und Chinolin geltend zu machen.[4]

In den bisher besprochenen Ringsystemen fand nur Ersatz statt, in den hydrierten Ringen ist aber auch eine Abspaltung möglich, überhaupt aber sind die hierher gehörenden Fälle nicht sehr zahlreich.



reagiert nach Gustavson[5] nur schwer mit alkoholischem Kali.

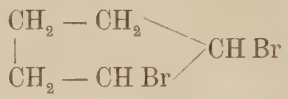


spaltet aber leicht unter dem Einfluss von alkoholischem Kali bei gelindem Erwärmen HJ ab,[6] doch entsteht aus

---

[1] Knorr. B. **28**, 715.
[2] Michaelis. B. **32**, 2398.
[3] Vgl. Fischer. B. **30** und **31**.
[4] Vgl. z. B. Friedländer u. Müller. B. **20**, 2013.
[5] J. pr. [2] **43**, 396; Ref. B. **24**, c. 637.
[6] Wislicenus u. Gärtner. A. **275**, 331.

dem Bromid auch in kleiner Menge der Cyclopentyläthyläther. Aus



lässt sich mit $K_2CO_3$ ein Glykol erhalten mit 40 % Ausbeute.[1] Ebenso geben die HCl- und $Cl_2$-Additionsprodukte des Cyklopentadiens[2] leicht wieder HCl ab.

Noch leichter gelingt die Abspaltung aus hydrierten Benzolen,[3] die bromierten Hydroterephtalsäuren geben schon beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali in der Kälte HBr ab. Eine der Verbindungen $C_6H_{10}Br_2$ spaltet sich hauptsächlich in $C_6H_{10} + Br_2$ und weniger in $C_6H_8 + 2\,HBr$.

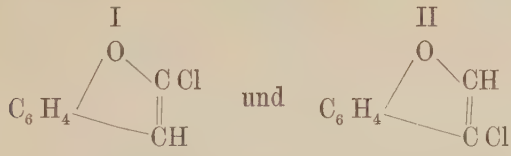
Als Ausnahmefall steht das Naphtalintetrachlorid da, das beim Kochen mit Wasser zwei Chloratome durch OH ersetzt, die anderen aber unberührt lässt.[4] Ihm gleich verhält sich das Indendichlorid und Indendibromid, die beim Kochen mit Wasser oder Alkohol ein Bromatom durch OH ersetzen, die Konstitution dieser Oxybromide ist nicht bekannt, wahrscheinlich werden aber hier und auch im Naphtalintetrabromid die $\alpha$-Halogene ersetzt, entsprechend dem Verhalten der gechlorten Phenyläthane. Das zweite Halogenatom lässt sich durch $NaOCH_3$[5] austauschen, der Äther giebt dann beim Behandeln mit $H_2SO_4$ $\alpha$-Hydrindon.

Dem Inden ähnelt in seinem äusseren Bau das Cumaron, die Halogenderivate sind aber sehr unterschieden. Was zunächst die einfacheren Verbindungen, das Furan und das Thiophen, betrifft, so ist darüber wenig bekannt. Die Furanhalogenide werden aus den Additionsprodukten

[1] Meiser. B. **32**, 2050.
[2] Krämer u. Spilker. B. **29**, 554.
[3] Baeyer. B. **26**, 230. B. **25**, 1840. A. **245**, 156 ff.
[4] Grimaux. Bl. **18**, 207; Ref. B. **5**, 391, 483, 827.
[5] Häusler u. Schieffer. B. **32**, 28.

durch Erhitzen mit alkoholischem Kali dargestellt,[1] werden also selbst davon nicht angegriffen. Aus den Untersuchungen V. Meyers[2] über die Thiophenderivate geht hervor, dass die Additionsprodukte leicht Halogenwasserstoff abspalten, die Substitutionsprodukte, die einfachen wie die höheren, aber gegen kochendes alkoholisches Kali beständig sind. Im Übrigen geht auch aus den Arbeiten Töhls[3] hervor, dass sie vollständig aromatischen Charakter tragen.

Vom Cumaron habe ich das Dichlorid genauer untersucht. Wie meine nachfolgende Abhandlung lehren wird, spaltet das Dichloradditionsprodukt, als eine Hydroalicyklische Verbindung leicht HCl ab, es entstehen beide möglichen Isomeren zugleich,




aber nicht, wie wir nach unseren vorstehenden Untersuchungen erwarteten, das zweite in grösserer Menge, da ja ein vom Benzolkern aus $\beta$-ständiges Halogen immer abgespalten wird, sondern diesmal umgekehrt. Es muss hier wohl das Phenolsauerstoffatom einen stärkeren Einfluss ausüben, doch sollte man von diesem auch eine Abstossung erwarten. Wie in vielen Fällen kann man auch bei diesem Dichlorid durch $Na\,O\,CO\,CH_3$ einen Ersatz beider Chloratome bewirken, es entsteht dabei direkt die Hydroxylverbindung, die aber durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms in die Verbindung

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH\,OH-CH\,O\end{cases}$$

übergeht. Aber auch hierbei findet eine ziemlich

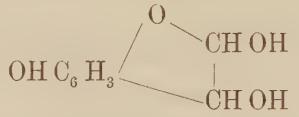
[1] Hill u. Hartshorn. B. **18**, 448.

[2] Vgl. s. Monographie: Die Thiophengruppe S. **70** ff.

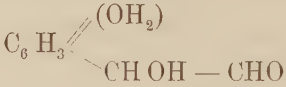
[3] B. **27**, 2834.

erhebliche HCl-Abspaltung statt. Obwohl diese Verbindung Fuchsinschwefligesäure nicht rötet, liegt doch unzweifelhaft die Aldehydform vor, da die rotviolette Färbung mit $FeCl_3$ für die freie Phenolgruppe spricht und die Substanz ein Semikarbazon und sogar ein Osazon liefert.

Danach kommt der von Hesse[1] beschriebenen Verbindung



sicher diese Konstitution nicht zu; es ist mir aber auch zweifelhaft, ob sie die tautomere Aldehydform darstellt,



da diese ein Osozon liefern müsste. Hesses Körper ist auch in Na OH unverändert löslich, während mein Aldehyd sich darin unter Zersetzung zu Salicylaldehyd mit gelber Farbe löst. Nun hat ausserdem Moureu[2] auf sehr ähnlichem Wege eine Verbindung erhalten, die aus

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix} + Cl\,CH_2\,CO\,OH$$

entsteht und danach

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\O\,CH_2-CO\,OH\end{matrix}$$

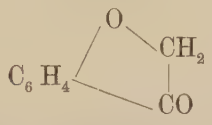
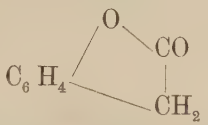
ist; er nimmt an, dass Hesses Verbindung, die die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweist, ebenfalls damit identisch ist.

Die Monochlorcumarone stehen in ihrem Verhalten etwa in der Mitte zwischen den aromatischen und den einfach chlorirten ungesättigten Verbindungen, als solche halten sie das Halogen sehr fest und erst im geschlossenen Rohr

[1] B. **31**, 1, 598.

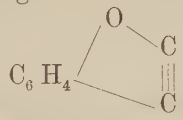
[2] C. r. **127**, 276 u. 324; Ref. Centr. Bl. **1898**, 2, 596 u. 634.

gelingt es bei höherer Temperatur, sie mit alkoholischem Kali in Reaktion zu bringen. Es findet dann ein Ersatz statt zum Teil durch $OC_2H_5$ zum Teil durch OH. Die entstehenden ungesättigten Äther gehen durch Behandeln mit Salzsäure auch in die Hyroxylverbindungen über, die sich sofort umlagern zu

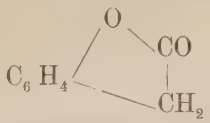
I  und II 

die zweite Verbindung geht durch Anlagerung von Wasser unter dem Einfluss des alkoholischen Kalis in die entsprechende Säure über.

Die Entstehung dieser Körper könnte man auch so erklären, dass aus dem Chlorcumaron zunächst durch weitere HCl-Abspaltung



entsteht, und dies dann in zwei Richtungen Wasser anlagert. Ich habe viel nach dieser Verbindung gesucht, konnte aber keinen Anhaltspunkt für ihre Anwesenheit finden. Als ich dann aus dem Lakton

 durch $POCl_3$

wirklich reines Chlorcumaron darstellte, lieferte dies mit alkoholischem Kali kein Cumaranon.

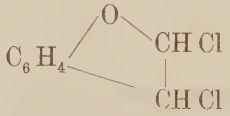
Das isomere 2-Chlorcumaron liess sich nicht so leicht rein darstellen: das schwer zugängliche Cumaranon musste erst mit $PCl_5$ in das Dichlorid und dies in das Monochlorid übergeführt werden, es zeigte dann aber den gleichen Siedepunkt wie das andere.

# Experimenteller Teil.

## I.

## Darstellung des Dichlorides.

Das Cumaron vermag zwei Atome Chlor zu addieren, indem es in die Verbindung




Cumarondichlorid oder Dichlorhydrocumaron übergeht. Die Aufnahme des Halogens geschieht leicht und unter grosser Wärmeentwickelung; nach der Angabe von Krämer und Spilker[1] wird deshalb das Cumaron mit Äther verdünnt und so lange Chlor eingeleitet, bis es unverbraucht entweicht. Man erhält aber so, selbst wenn man zur Vermeidung weiterer Temperatursteigerung mit Wasser auf 10—15° kühlt, noch weiterchlorierte Derivate; daher ist es vortheilhaft, eine gute Kühlung anzuwenden. Ganz zu vermeiden ist eine weitergehende Chlorierung auch bei Kühlung mit Eis und Chlorcalcium auf — 20° noch nicht, doch ist sie dann verhältnismässig beschränkt. Dies zeigt sich darin, dass einerseits bei berechneten Mengen viel Cumaron zurückgewonnen wird, und dass andererseits je nach der Kühlung drei bis vier Atome Chlor bis zur Sättigung verbraucht werden. Diese Mehraufnahme hat ihren Grund jedenfalls in der Anwesenheit von Substanzen, die einer Chlorierung noch leichter zugänglich sind als das

[1] B. **23**, 78.

Cumaron. Der Äther wird bei höherer Temperatur auch angegriffen, aber erst am Schluss der Reaktion, nachdem alles Übrige chloriert ist, daher habe ich auch in Schwefelkohlenstoff die gleichen Resultate erhalten. Da aber daraus mit alkoholischem Kali übelriechende Verbindungen entstehen, habe ich Äther vorgezogen. Der Einfachheit wegen wird man sich auch mit Eis und Kochsalz begnügen, wodurch man die Temperatur während des 6 bis 8 Stunden dauernden Versuchs bequem auf — 12—15° halten kann.

Die Ausführung geschah in folgender Weise; in einem weithalsigen Gefäss von 500—700 ccm Inhalt mischte ich 100 g Cumaron mit 150—250 ccm absoluten Äthers, den Hals verschloss ich mit einem vierfach durchbohrten Kork, durch den ein Kugelrührer zur gleichmässigen Mischung, ein Chloreinleitungsrohr, ein Thermometer und ein Chlorcalciumrohr, das die Verbindung nach aussen herstellte, hindurch gingen. Die Flasche umgab ich in einem weiteren Gefäss mit einer möglichst gleichmässigen Mischung von Eis und Kochsalz (3 : 1), die ich während des Versuchs gleichmässig nachfüllte. Dann setzte ich die Turbine in Bewegung und führte den Chlorstrom ein. Das Chlor entwickelte ich, indem ich 105 g Na Cl und 80—90 g $MnO_2$ mit wenig Wasser anfeuchtete und allmählig 370 g $H_2SO_4$, auf 370 ccm verdünnt, hinzufliessen liess. Indem man mehr oder weniger auf dem Wasserbade erwärmt, lässt sich der Chlorstrom bequem regulieren; das Chlor leitete ich durch $CuSO_4$-Lösung, $H_2SO_4$ und $CaCl_2$. Die angegebene Menge ist für zwei Atome Chlor auf 100 g Cumaron berechnet, bei Anwendung von drei bis vier Atomen prüfte ich mit Jodkaliumstärkepapier auf frei entweichendes Chlor; es zeigte sich, dass mit der Temperatur abnehmend bei 0° nicht ganz vier, bei — 10° gerade auf drei Atome Chlor verbraucht wurden.

## II.

## Darstellung des Monochlorcumarons.

### I. Durch Destillation.

Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein schweres farbloses oder gelbliches Öl, das aber nicht, wie Krämer und Spilker[1] angeben, unzersetzt bei 245° siedet, sondern schon bei 150° (Thermometer in der Flüssigkeit) Ströme von HCl entlässt und unter immer weitergehender Zersetzung dann zwischen 185 und 230° übergeht; durch mehrfaches Fraktioniren erhält man schliesslich etwa 85% des Gesammtdestillats zwischen 195 und 205°. Diese Zahlen gelten für den Fall, dass bei möglichst niedriger Temperatur (— 12 bis 15°) chlorirt wurde, bis kein Chlor mehr aufgenommen wird, also mit etwa drei Atomen Chlor. Werden nur zwei Atome verwendet, so beginnt das Öl schon unter 170° zu sieden und man erhält schliesslich 30—50 g von 170—180° übergehend, der Hauptmenge nach unverändertes Cumaron. Wird dagegen bei höherer Temperatur bis zur Sättigung chlorirt, so nehmen die über 205° siedenden Fraktionen zu und gewinnen, wenn die Chlorirung bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, sogar das Übergewicht.

Die Fraktion 195—205° siedet beim Destillieren für sich immer wieder in demselben Temperaturumfang, und es ist nicht möglich, die Grenzen enger zu ziehen, ohne die Ausbeute erheblich zu vermindern. Der Körper stellt nun gleich ein Monochlorcumaron dar, was nach der Salzsäureabspaltung auch zu erwarten war; durch alkoholisches Kali wird er nicht mehr verändert, in einer Kältemischung erstarrt er niemals.

I. 0,2371 Substanz gab 0,2139 AgCl = 22,3 % Cl
II. 0,3086 „ „ 0,2830 AgCl = 22,7 % Cl

[1] l. c.

während sich für

$C_8 H_5 O Cl$ 23,25 % Cl

und für

$C_8 H_6 O Cl_2$ 37,53 % Cl

berechnet, der etwas zu geringe Chlorgehalt erklärt sich wohl daraus, dass das verwandte Präparat nicht völlig cumaronfrei war.

Das sp. Gewicht des Chlorcumarons ist bei 18° 1,2400, der Brechungsindex für D bei 22° 1,5735, daraus berechnet sich nach der Formel

$$M = \frac{(n^2 - 1) \cdot P}{(n^2 + 2) \cdot d}$$

die Molekularrefraktion zu 40,5, während $C_6 H_5 O Cl$ 39,5 verlangt. Die Ausbeute an Chlorcumaron ist durchaus nicht quantitativ, ich habe im besten Fall nur 65 % der Theorie erhalten, oft blieb sie weit dahinter zurück. Der Verlust wird durch die übrigen Fraktionen nicht gedeckt, sie machen nur 10—20 % des Gesammtgewichts aus, allerdings geht dann noch ein Teil durch das häufige Fraktionieren verloren, indem die aus den höheren Fraktionen immer wieder abgespaltene Salzsäure verharzend wirkt, doch dürfte dies nicht mehr als 5 % betragen. Der Rest geht zum Teil durch seine Flüchtigkeit mit Ätherdämpfen, zum Teil durch Zersetzung höher chlorirter Produkte verloren.

Den Verlauf der Fraktionierung mögen zwei typische Beispiele erläutern: 50 g Cumaron bei — 5° bis zur Sättigung mit Chlor behandelt ergaben:

1. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 23,5 g . . . . . | 180—210° |
| 21,8 „ . . . . . | 210—220° |
| 12,2 „ . . . . . | 220—240° |
| 57,5 g | |

2. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 30 g . . . . . | 198—210° |
| 18,4 „ . . . . . | 210—220° |
| 7,6 „ . . . . . | 220—245° |
| 56,0 g | |

3. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 22,7 g | 195—205° |
| 13,4 „ | 205—210° |
| 12,3 „ | 210—220° |
| 3,1 „ | 220—230° |
| 4,3 „ | 230—250° |
| 55,8 g | |

4. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 28,7 g | 195—205° |
| 8,3 „ | 205—210° |
| 9,1 „ | 210—220° |
| 2,0 „ | 220—230° |
| 4,7 „ | 230—255° |
| 52,8 g | |

5. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 31,1 g | 195—205° |
| 9,0 „ | 205—210° |
| 5,0 „ | 210—220° |
| 3,2 „ | 220—235° |
| 1,8 „ | 235—250° |
| 50,1 g | |

6. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 36,7 g | 195—205° |
| 5,6 „ | 205—210° |
| 4,3 „ | 210—220° |
| 1,0 „ | 220—235° |
| 2,0 „ | 235—250° |
| 49,6 g | |

7. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 39,0 g | 195—205° |
| 3,4 „ | 205—210° |
| 3,0 „ | 210—220° |
| 2,4 „ | 220—235° |

47,8 g und ein kleiner Rest.

8. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 40,0 g . . . . . | 195—205 ° |
| 2,4 „ . . . . . | 205—210 ° |
| 2,3 „ . . . . . | 210—220 ° |
| 2,4 „ . . . . . | 220—235 ° |
| 47,1 g | wenig höher siedend. |

Es sollten 64,5 g entstehen, so dass die Ausbeute etwa 60 % beträgt.

100 g Cumaron bei — 15 °, genügend chloriert, verhielten sich folgendermassen:

1. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 6,8 g . . . . . | 185—195 ° |
| 37,1 „ . . . . . | 195—205 ° |
| 64,8 „ . . . . . | 205—210 ° |
| 7,0 „ . . . . . | 210—220 ° |
| 2,0 „ . . . . . | 220—230 ° |
| 117,7 g | |

2. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 6,0 g . . . . . | 185—195 ° |
| 43,2 „ . . . . . | 195—205 ° |
| 45,8 „ . . . . . | 205—210 ° |
| 14,9 „ . . . . . | 210—220 ° |
| 3,0 „ . . . . . | 220—235 ° |
| 112,9 g | |

3. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 5,5 g . . . . . | 185—195 ° |
| 66,0 „ . . . . . | 195—205 ° |
| 22,0 „ . . . . . | 205—210 ° |
| 11,8 g . . . . . | 210—230 ° |
| 105,3 g | |

4. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 4,4 g . . . . . | 185—195 ° |
| 70,8 „ . . . . . | 195—205 ° |
| 19,3 „ . . . . . | 205—210 ° |
| 8,6 „ . . . . . | 210—230 ° |
| 103,1 g | |

5. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 3,3 g . . . . . | 180—195° |
| 84,4 „ . . . . . | 195—205° |
| 10,2 „ . . . . . | 205—210° |
| 4,0 „ . . . . . | 210—230° |
| 101,9 g | |

Die Ausbeute an Fraktion 195—205 entspricht etwa 64 %, da 129 g zu erwarten waren.

## II. Durch alkoholisches Ätzkali.

Das durch Destillation erhaltene Monochlorcumaron stimmt in seinem Siedepunkt nicht mit dem von Krämer und Spilker[1] durch Abspaltung der Salzsäure mit alkoholischem Kali dargestellten 1-Chlorcumaron[2] vom Sdp. 215—17° überein, deshalb glaubte ich anfangs das isomere 2-Chlorcumaron zu haben. Ich habe dann auch die Abspaltung mit alkoholischem Kali ausgeführt, indem ich direkt die ätherische Lösung in kalte 10 %ige Lösung von überschüssigem Ätzkali (mehr als 1 Mol.) eintrug oder auch zunächst den Äther abdampfte. Es trat auch bei langsamem Eingiessen eine stürmische Reaktion ein, wobei sich die Lösung bräunt und reichlich KCl abscheidet. Die Reaktion wird durch 3—5stündiges Kochen am Rückflusskühler vollendet, sonst spaltet sich beim Destillieren noch HCl ab.

Das gebildete Chlorcumaron treibt man dann mit Wasserdämpfen ab. Der zuerst übergehende Alkohol nimmt schon viel Chlorcumaron mit, das durch Verdünnen abgeschieden werden kann, dann geht das Chlorcumaron anfangs reichlich, schliesslich aber doch sehr langsam und schwer vollständig über. Es ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich im Destillat zum grössten Teil aus, der Rest kann durch Aussalzen und einmaliges Ausäthern gewonnen werden.

[1] l. c.

[2] Nomenklatur nach Stoermer. Hab. Rost. 97.

Das so gewonnene Chlorcumaron stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die in einer Kältemischung und auch nach eintägigem Stehen in Eis niemals erstarrt; Krämer und Spilker[1] geben an, dass es beim Abkühlen erstarrt und bei 74—75° schmilzt. Bei der Destillation sieden $^2/_3$ schon das erste Mal von 195—205°, wenig darunter und etwas mehr darüber, bei weiterem Fraktionieren stellt sich dann dasselbe Verhältnis her wie unter 1. Natürlich erfolgt hierbei keine Abspaltung von HCl mehr, dadurch ist eben das verschiedene Verhältnis bei der ersten Fraktionierung bedingt. Auch jetzt ist keine Fraktion zum Erstarren zu bringen. Die beiden Chlorcumarone stimmen also in ihrem physikalischen Verhalten vollkommen unter sich überein und wie sich zeigen wird auch in ihrem chemischen. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren noch schlechter, so wurden aus 50 g Cumaron, die mit den oben als Beispiel für die Destillation angeführten 50 g gemeinsam chloriert worden waren, nur 25 g Chlorcumaron erhalten. Sie verhielten sich bei der Destillation folgendermassen:

1. Fraktonierung:

| | |
|---|---|
| 12,9 g | 200—205° |
| 16,8 „ | 205—210° |
| 5,9 „ | 210—230° |
| 35,6 g | |

2. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 21,3 g | 196—205° |
| 7,0 „ | 205—210° |
| 6,7 „ | 210—230° |
| 35,0 g | |

3. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 21,7 g | 195—205° |
| 5,0 „ | 205—210° |
| 7,8 „ | 210—230° |
| 34,5 g | |

[1] l. c.

4. Fraktionierung:

| | |
|---|---|
| 24,7 g . . . . . | 195—205° |
| 6,3 „ . . . . . | 205—215° |
| 3,0 „ . . . . . | 215—230° |
| 34,0 g | |

Die bei diesem Verfahren erhaltene schlechtere Ausbeute hat ihren Grund darin, dass das alkoholische Kali auf einen Teil noch weiterzersetzend einwirkt, es bilden sich dabei neben harzigen Körpern auch schon die Produkte, die sonst erst bei höherer Temperatur unter Druck entstehen; die wichtigsten konnte ich in dem Rückstand der Dampfdestillation nachweisen.

Um nun sicher die Angabe von Krämer und Spilker zu widerlegen, dass das Chlorcumaron bei 215—17° siedet, habe ich auch den Chlorgehalt der höheren Fraktionen festgestellt. Ich fand für die Fraktion 205—220°:

0,1977 Substanz gab 0,2032 Ag Cl, gef. 25,4 % Cl;

für die Fraktion 205—210°:

0,2399 Substanz gab 0,2408 Ag Cl, gef. 24,8 % Cl;

für die Fraktion 210—220°:

0,2777 Substanz gab 0,3132 Ag Cl, gef. 27,9 % Cl.

Das Chlorcumaron verlangt nur 23,25 % Cl. Die höheren Fraktionen stellen nur ein Gemisch des um 200° siedenden Monochlorcumarons und eines noch im Benzolkern substituirten Dichlorcumarons dar, das aber auch in den noch höheren Fraktionen noch nicht rein vorliegt, wie die Analyse der Fraktion 220—235° zeigt:

0,3194 Substanz gab 0,4317 Ag Cl, gef. 33,4 % Cl;

und von einer anderen Darstellung:

0,2424 Substanz gab 0,3025 Ag Cl, gef. 30,9 % Cl;

während das Dichlorsubstitionsprodukt

$C_8 H_4 O Cl_2$ 37,93 % Cl

verlangt. Dafür dass hier thatsächlich ein Substitutions-

produkt vorliegt und nicht das angeblich bei 245° siedende Dichlorid, sprechen verschiedene Thatsachen: einmal spaltet es bei weiterem Destillieren oder mit alkoholischem Kali nicht mehr HCl ab, dann kann man durch fortgesetztes Fraktionieren immer noch wieder kleine Mengen Monochlorid herausdestillieren, ohne jedoch eine vollständige Trennung zu erreichen, und schliesslich kann man den Körper in grösserer Menge erhalten und für sich abschneiden, wenn man die Chlorierung bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt. Ich erhielt so in den über 230° siedenden Anteilen Krystallausscheidungen, die nach dem Umkrystallisieren aus nur wenig verdünntem Alkohol bei 72° schmolzen und scharf bei 237° siedeten und von kochendem alkoholischen Kali nicht angegriffen wurden. Die Analyse ergab:

0,2127 Substanz gab 0,3210 AgCl, gef. 37,3 % Cl;
0,3076 Substanz gab 0,4679 AgCl, gef. 37,6 % Cl;

für $C_8H_4OCl_2$ berechnet sich 37,93 % Cl.

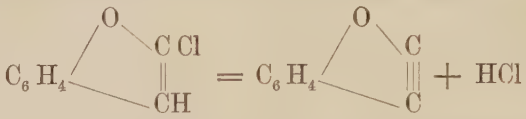
## III.

## Der Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl und die Aufspaltung des Chlorcumarons.

Das Chloratom ist im Chlorcumaron ausserordentlich fest gebunden, fester selbst als im Chlorbenzol; es geht sogar beim Destillieren mit metallischem Natrium nicht heraus; ob es gegen Ammoniakreste oder SH austauschbar ist, ist bisher noch nicht versucht worden. Dagegen gelingt es leicht, das Chlor durch alkoholisches Kali bei höherer Temperatur unter Druck in Reaktion zu bringen. Der Versuch ist zuerst von Stoermer und Richter[1] in

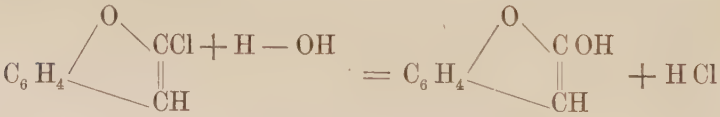
[1] Richter. Diss. Rost. 98.

der Absicht unternommen worden, ein zweites Molekül HCl abzuspalten und so nach der Gleichung:

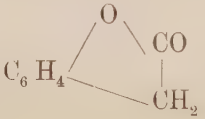


zu einer Verbindung zu gelangen, die eine Acetylenbindung in einem Ring enthält. Es gelang ihnen zwar nicht, diese Verbindung nachzuweisen, aber sie fanden dafür einen anderen Körper, der Aufschluss über die Umsetzung und zugleich über die Konstitution des Chlorcumarons bot. Es war dies die o-Oxyphenylessigsäure, die schon vorher Baeyer und Fritsch[1] aus dem Isatin dargestellt hatten, während es Salkowsky[2] nicht gelang, sie aus

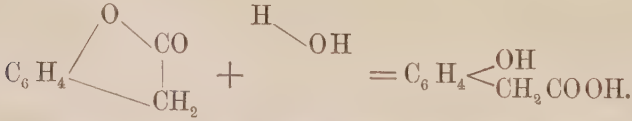
zu gewinnen. Die Bildung dieser Säure erklärt sich leicht aus 1-Chlorcumaron:



dies lagert sich wahrscheinlich sofort um zu



und dies giebt dann:



Es bilden sich bei dieser Reaktion ausser der Säure reichlich schmierige und ölige Produkte, diese näher zu untersuchen, ist die Aufgabe meiner Arbeit.

[1] Fritsch. Diss. Erlangen 88 u. B. **17**, 974.
[2] B. **17**, 504.

Richter hat festgestellt, dass alkoholisches Kali schon unter 120° einwirkt, dass dies aber sehr langsam geschieht und man deshalb besser auf 180° erhitzt.

Die entstehenden Produkte erleiden dabei keine Veränderung, insbesondere habe ich festgestellt, dass auch bei niedriger Temperatur die wahrscheinlich intermediär durch H Cl-Abspaltung entstehende Acetylenverbindung nicht zu fassen ist, obwohl Alkoholanlagerungen in der Regel erst bei höherer Temperatur erfolgen.[1]

Ich benutzte für die Versuche einen kupfernen Autoklaven von 1 l Inhalt, der in einem Ölbad erhitzt wurde und jedesmal zu 1/4 bis 1/3 höchstens gefüllt war. Ich habe zu einem Versuch 15—40 g Chlorcumaron angewandt und die theoretische Menge (2 Mol.) oder einen Überschuss von Ätzkali mit der 3-, 4-, 5fachen, meist aber mit der 10fachen Menge Alkohol. Die Zeit des Erhitzens betrug 15—20 Stunden, die Temperatur schwankte zwischen 160 und 200°. Trotzdem ich den Versuch oft unter verschiedenen Bedingungen anstellte, ist schwer zu erkennen, welchen Einfluss die einzelnen Faktoren ausüben. Es scheint, als ob sogar die Art der Chlorierung einen Einfluss ausübt, indem das bei niedriger Temperatur und genügend chlorierte Chlorcumaron eine bessere Ausbeute an der Säure lieferte als zuviel oder zu wenig chloriertes, allerdings waren auch die übrigen Bedingungen nicht gleich.

Auch das destillierte Produkt lieferte im Durchschnitt eine bessere Ausbeute als das durch alkoholisches Kali gewonnene. Im Autoklaven selbst übt die Temperatur und damit der Druck einen merklichen Einfluss aus: bei höherer Temperatur entsteht eine grössere Menge Säure nicht nur an sich, sondern auch im Verhältnis zu den Gesamtumsetzungsprodukten. Daraus ist jedoch nicht zu schliessen, dass die übrigen Produkte etwa Zwischenstufen sind, das wird durch besondere Versuche widerlegt,

[1] Vgl. Nef. A. **208**.

sondern es kann ja bei höherer Temperatur die Umsetzung mehr zu Gunsten der Säure, bei niederer mehr in anderer Richtung verlaufen, oder es könnte auch zweifelhaft sein, ob das Chlorcumaron eine einheitliche Verbindung darstellt, und nicht etwa andere Bestandteile bei niederer, die säureliefernden erst bei höherer Temperatur vollständiger zersetzt werden.

Die Menge und Konzentration des Ätzkalis ist ohne Einfluss, gerade die beiden besten Ausbeuten entstanden unter, in Bezug hierauf, sehr verschiedenen Bedingungen, während die übrigen sehr ähnlich waren. Das Chlorcumaron stammte von verschiedenen Darstellungen (II und V), es war aber in beiden Fällen genügend chloriert und ausschliesslich durch Destillation gewonnen worden.

Von II lieferten 29 g mit 23 g KOH (2 Mol.) und 230 g Alkohol 15 Stunden auf 190—200° erhitzt 12,5 g Säure, d. i. 43 % der Theorie; von V lieferten 31 g mit 40 g KOH (> 3 Mol.) und 160 g Alkohol 15 Stunden auf 195—200° erhitzt 12 g Säure, d. i. 39 % der Theorie.

Der Autoklav zeigt beim Öffnen meist starken Druck, der Inhalt besitzt einen sehr merkwürdigen intensiven Geruch, der schwer zu beschreiben ist. Die noch alkalische Lösung verdünnte ich mit der 5—8fachen Menge Wasser, wobei sich ein Öl ausschied, das durch Ausäthern getrennt werden kann, das Ausäthern muss solange fortgesetzt werden, bis der Äther fast farblos bleibt und eine Probe keinen Rückstand hinterlässt, da die letzten Reste aus der stark emulgierenden Flüssigkeit schwer herausgehen. Diese ätherische Lösung besitzt jetzt den starken Geruch, der selbst durch den Äther nicht verdeckt wird, ich werde sie in dem Folgenden mit Teil A bezeichnen. Sie wird zunächst, nachdem sie zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen ist, über Potasche getrocknet.

Die übrige Flüssigkeit hat jetzt den Geruch verloren, sie ist dunkelbraun, aber klar und zeigt eine starke bläulich grüne Fluorescenz. Diese verschwindet beim

Ansäuern und es fällt ein braunes dickes Öl aus, das ich ausätherte und nach dem Verdampfen des Äthers im evakuierten Exsiccator trocknete, auch hier ist gründliches Ausäthern wichtig, da die als Hauptprodukt entstandene Oxyphenylessigsäure in Wasser leicht löslich ist. Das Öl war über Nacht gewöhnlich erstarrt, aber noch sehr schmierig, bisweilen blieb es auch ganz ölig, manchmal aber erstarrte es schon nach kurzer Zeit; es hängt dies von dem Gehalt an Säure ab, die das Erstarren bedingt. Zur weiteren Reinigung nahm ich die Masse in Sodalösung auf, wobei ein beträchtlicher Teil ungelöst bleibt; nur wenn man wenig konzentrierte Sodalösung nimmt, geht alles klar in Lösung, aber beim Verdünnen scheidet sich dann ein braunes Öl aus. Durch Ather vollständig ausgezogen, hinterbleibt es beim Abdampfen zäh und schmierig und erstarrt auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht mehr; es soll zur Unterscheidung als Teil C bezeichnet werden.

Die Sodalösung lässt beim Ansäuern wieder ein braunes Öl ausfallen, das nach dem Ausäthern und Abdampfen des Äthers jetzt sehr viel leichter und vollständiger erstarrt. Dieser Teil soll die Bezeichnung B erhalten.

## IV.

## Die Trennung der einzelnen Produkte.

Da aus dem Chlorcumaron etwa acht verschiedene Körper entstehen und die grösste Ausbeute davon noch auf die Säure fällt, so konnte ich bei den übrigen nur zu geringen Mengen gelangen, andererseits zeigten immer mehrere Körper ein so ähnliches Verhalten, dass ich bei einzelnen überhaupt keine vollständige Trennung erreichen konnte, dabei aber noch viel Material verlor. Ich habe die einzelnen Teile gleichzeitig nebeneinander untersucht, der Übersichtlickeit wegen will ich aber jeden Teil getrennt beschreiben, und da ich die ersten Resultate in B erhielt, diesen voranstellen.

## I. Teil B.

Dieser Teil enthält alle Bestandteile, die auch in Soda löslich sind, also einen säureartigen Charakter haben. Eine oberflächliche Trennung habe ich zunächst schon dadurch erreicht, dass ich beim Ausäthern der angesäuerten Sodalösung die ersten beiden Auszüge für sich liess. Da die Oxyphenylessigsäure in Wasser ziemlich leicht löslich ist, gehen zuerst fast nur die übrigen Teile heraus, und von der dritten oder auch schon der zweiten Ausschüttelung an erhielt ich fast reine Säure, die bei Abdampfen des Äthers schon auf dem Wasserbad erstarrte. Ich nahm sie dann in warmem Wasser auf, filtrierte von einem geringen Rückstand ab und liess sie dann auskrystallisieren. Das zuerst ausgeschüttelte braune Öl zog ich solange mit warmem Wasser aus, bis dies mit $FeCl_3$ keine Violettfärbung mehr gab. Danach bleibt ein brauner, pechartiger Rückstand, der in Soda sich noch vollständig löst. Beim Versuch, ihn im Vakuum zu destillieren, geht zwischen 170 und 190° bei 30 mm eine ganz geringe Menge unter starker Zersetzung über, während der Rückstand amorph und fest wird. Das Destillat wurde nach einiger Zeit zum Teil fest, der festgewordene Teil löst sich noch in Soda und erwies sich nach dem Ausfällen durch Säuren als mit dem gleich zu beschreibenden schwer in Wasser löslichen Körper identisch, indem er den gleichen Schmelzpunkt hatte, deshalb habe ich später das Öl noch ein paarmal gründlich ausgekocht, nachdem ich die Hauptmenge der Säure mit lauwarmem Wasser ausgezogen hatte, und auf diese Weise den Körper vollständig gewonnen, das zurückbleibende zähe Öl habe ich nicht weiter charakterisieren können.

### Äthyläther der Oxyphenylessigsäure.

Die wässerigen Auszüge trübten sich zuweilen beim Erkalten, es bildete sich ein amorpher Bodensatz, während der

Nacht schieden sich aber auch kleine derbe, sehr harte Krystalle aus. Da die Oxyphenylessigsäure in Wasser leicht löslich war, konnte sie aus der angewandten Menge Wasser nicht ausgefallen sein, ich prüfte daher den Schmelzpunkt der Krystalle und fand ihn bei etwa 100°. Die Krystalle lösten sich nur schwer in Wasser und krystallisierten leicht wieder aus in schönen meist fischflossenartig geordneten Nadeln vom Smp. 103—4°. Die wässrige Lösung färbte sich mit $FeCl_3$ nicht, und in Soda lösten sie sich nur langsam auf, dabei konnte ich keine $CO_2$-Blasen bemerken, doch konnte dies an der geringen Substanzmenge liegen. Bei der Analyse erhielt ich keine brauchbaren Zahlen, da die Substanz bei der geringen Menge nicht vollkommen von der anderen Säure zu befreien war. Bei der nächsten Wiederholung des Prozesses erhielt ich wieder eine geringe Menge der Krystalle, die jetzt Zahlen lieferten, die auf die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ passten.

0,0529 g Substanz gab 0,1289 $CO_2$ und 0,0334 $H_2O$.
Gef. 66,5 % C und 7,1 % H.

Doch konnte ich mir aus der Zusammensetzung

$C_{10}H_{12}O_3 = 66{,}67$ % C und 6,67 % H

kein Bild machen, da auch nicht genügende Übereinstimmung mit den vorigen Zahlen vorlag. Ich hatte vorher noch eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, diese lieferte mit 0,2237 g Substanz in 18,7567 g Benzol 0,168° Erniedrigung. Das daraus berechnete Molekulargewicht 355 deutete auf etwa $C_{18}$—$C_{19}$, so dass vielleicht eine Verbindung mit zwei Cumaronresten $C_8$ vorlag. Hierauf blieb die Bildung dieser rätselhaften Säure lange Zeit aus, erst bei der zehnten Chlorierung erhielt ich wieder 0,2 g vom Smp. 102°, davon gab

0,1151 g Substanz 0,2798 g $CO_2$ und 0,0704g $H_2O$,
gef. 66,3 % C und 6,8 %.

Nun zog ich die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$ ernstlicher

in Erwägung und fand, dass dies die Zusammensetzung einer Oxyphenylessigsäure war, in der ein H durch $C_2H_5$ ersetzt war. Da der Ester in der alkalischen Lösung nicht hätte beständig sein können, so blieb nur der Äther übrig, für diesen sprach die Löslichkeit in Soda und das Fehlen einer Färbung mit $FeCl_3$, so unwahrscheinlich auch sonst seine Entstehung in alkalischer Lösung war. Ich stellte mir zunächst den Äthyläther aus der Säure dar, nach der Angabe für den Methyläther,[1] aus $C_2H_5J$ und Natriumäthylat und Verseifen der Esterhälfte. Auch die synthetische Äthersäure hatte den Smp. 103—104°, ein Gemisch beider Produkte schmolz bei 100°, und nachdem ein Vorversuch mit der synthetischen Verbindung geglückt war, erhitzte ich den Rest meiner Substanz 6 Stunden mit konzentrierter HCl im Rohr auf 120—30° und konnte dann die freie Oxysäure durch ihre Violettfärbung mit $FeCl_3$ nachweisen. Damit war der Beweis erbracht, dass thatsächlich der Äthyläther der Oxyphenylessigsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

vorliegt.

## Oxyphenylessigsäure.

Nachdem ich die wässerige Lösung von den Krystallen der Äthersäure und dem Bodensatz abfiltriert hatte, krystallisierte bei stärkeren Einengen die Oxyphenylessigsäure in warzenförmig angeordneten kurzen Nadeln aus und konnte durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt werden. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 137° wie Fritsch angiebt. In reinem Zustand ist sie ganz weiss, meist hat sie aber eine schwach rosa Färbung und ist durch Umkrystallisieren nicht davon zu befreien. Sie verbrennt sehr schwer und erst nach 2½stündigem Ausglühen erhielt ich genügend Kohlenstoff.

0,1002 g Substanz gab 0,2321 g $CO_2$ und 0,0489 g $H_2O$.

[1] Fritsch. l. c.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8H_8O_3$ | |
| C 63,16 | 63,2 |
| H 5,26. | 5,5. |

Die Säure ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, nur in kaltem Chloroform ist sie fast unlöslich, entgegen der Angabe von Fritsch, und dies ist ein vorzügliches Mittel, sie vom Öl und der Äthersäure zu befreien; der Schmelzpunkt, der vorher konstant 137° war, steigt nach dieser Behandlung auf 144—45°. Der Geschmack der Säure ist scharf beissend und etwas anästhetisirend.

Von der Säure habe ich das Bariumsalz dargestellt, indem ich $BaCO_3$ in einem kleinen Überschuss von wässeriger Säurelösung auflöste, das Salz ist ziemlich leicht löslich und krystallisiert erst aus konzentrierten Lösungen in warzenförmigen Komplexen aus und entspricht der Formel:

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_2COO\end{matrix}\right)_2 Ba\,.\,4H_2O.$$

0,1458 g verloren bei 180° 0,0121 g $H_2O$.
0,1970 g gaben 0,0891 g $BaSO_4$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_8H_7O_3)_2Ba.4H_2O$ | |
| Ba 26,87 | 26,6 |
| $H_2O$ 14,08. | 13,2. |

Das Natriumsalz, aus $Na_2CO_3$ und Säure dargestellt, ist ausserordentlich leicht löslich, so dass man die wässerige Lösung im Exsiccator ziemlich stark verdunsten lassen muss, um allmählich Krystallausscheidungen zu erhalten. Ich strich die Krystalle auf Thon und liess sie im Exsikkator über Sand trocknen, um ein Verwittern zu verhüten. Das Salz ist dann schneeweiss und entspricht der Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_2-COONa\end{matrix}\cdot 5H_2O.$$

0,2710 g Substanz verlor bei 120° 0,0929 g $H_2O$ und gab 0,0720 g $Na_2SO_4$.

| Berechnet für: $C_8H_7O_3Na.5H_2O$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 34,09 | 34,3 |
| Na | 8,71. | 8,6. |

Ein anderes Präparat, das nach Eindampfen der schwach sauren Lösung bis zur Syrupdicke, beim Erkalten im Exsikkator zum Krystallbrei erstarrte, hatte, nachdem es auf Thon an der Luft getrocknet worden war, die Zusammensetzung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH_2 - COONa \end{matrix} \cdot H_2O.$$

0,2119 g Substanz verlor bei 135° 0,0174 g $H_2O$ und gab 0,0798 g $Na_2SO_4$.

| Berechnet für: $C_8H_7O_3Na.H_2O$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 9,37 | 8,2 |
| Na | 11,98. | 12,2. |

Das Salz war wahrscheinlich an der Luft verwittert.

Das Na-Salz bildet weisse dichte Warzen, in alkalischer Lösung nimmt es, wie schon Fritsch angiebt, eine intensive Rotfärbung an, die dann auch der Säure hartnäckig anhaftet.

Durch trockne Destillation geht die Säure in ein Lakton über, dessen interessantes Verhalten ich unten in einem besonderen Kapitel beschreiben werde.

Bei der gleichen Behandlung im Autoklaven liefert das oben erwähnte höher chlorierte Derivat (Smp. 72°) neben reichlich schmierigen Produkten eine chlorhaltige Oxyphenylessigsäure, Smp 129—30°.

0,1973 g Substanz gab 0,3660 g $CO_2$ und 0,0673 g $H_2O$.

0,2099 g Substanz gab 0,1582 g AgCl.

| Berechnet für: $C_8H_7O_3Cl$ | Gefunden: |
|---|---|
| C 51,49 | 50,6 |
| H 3,75 | 3,8 |
| Cl 19,01. | 18,6. |

Es geht auch aus der Bildung dieser Säure hervor, dass eins der Chloratome in den Kern getreten ist.

## II. Teil C.

Die Menge der in freiem aber nicht in kohlensaurem Alkali gelösten Produkte war eine sehr wechselnde, manchmal betrug sie fast die Hälfte der gesamten aus der alkalischen Flüssigkeit erhaltenen Menge. Wegen der Alkalilöslichkeit vermutete ich die Anwesenheit von Phenolgruppen und erhielt auch mit $FeCl_3$ die dafür charakteristische Violettfärbung, trotzdem gelang es nicht, durch Erhitzen mit $C_6H_5NCO$ ein krystallinisches Derivat aus dem braunen Öl abzuscheiden. Bei der Prüfung gegen verschiedene Reagentien fand ich, dass es ammoniakalisches $AgNO_3$ schon in der Kälte stark reduzierte, Fehlings Lösung wurde nur schwach reduziert, aber es trat damit eine schön rotviolette Färbung ein, wie sie für Cumaranon charakteristisch ist.[1] Eigentlich könnte dies aus 1-Chlorcumaron nicht entstehen, aber es konnte die HCl-Abspaltung ja auch aus dem Dichlorid in anderer Richtung erfolgen, so dass auch 2-Chlorcumaron vorhanden war, deshalb ging ich dieser Entdeckung weiter nach. Bei der Dampfdestillation ging ein trübes Destillat über, das noch die Reaktion mit Fehlings Lösung gab, zugleich aber noch eine Violettfärbung mit $FeCl_3$, die, wie ich an reinem Cumaranon feststellte, diesem nicht zukommt.

Da aus dem Destillat nichts auskrystallisieren wollte, ätherte ich das Ganze aus, dabei erhielt ich nur sehr wenig dickes gelbliches Öl, das weder beim Abkühlen

[1] Friedländer u. Neudörfer B. 30. 1082.

noch nach längerem Stehen erstarrte. Als ich im Laufe der Zeit etwas mehr angesammelt hatte, versuchte ich es, zu destillieren; es ging sogar unter gewöhnlichem Druck unzersetzt über, die Hälfte von 170—250°, der Rest von 250—60°. Beide Fraktionen erstarrten auch jetzt nicht, gaben in gleicher Weise die Cumaranonreaktion, Violettfärbung mit $FeCl_3$ und Reduktion mit $AgNO_3$. Mit $C_6H_5NH-NH_2$ entstand ein festes Hydrazon, aber im Verhältnis zu der angewandten Menge viel zu wenig, als dass ich dafür noch mehr Substanz hätte opfern können, so stellte ich nur fest, dass es aus verdünntem Alkohol in goldgelben Blättchen vom Smp. 180 bis 181° krystallisierte. Dies vermeintliche Hydrazon war nichts anderes als das Hydrazid der Oxyphenylessigsäure, deren unvermutete Anwesenheit in diesen Teilen (in Form ihres Lactons) ich erst viel später in anderer Weise entdeckte.

Bei der Dampfdestillation, die zur Entfernung des Cumaranons vorgenommen worden war, blieb ein erheblicher Teil im Kolben zurück. Dieser stellt ein zähes, braunes Öl dar, das nicht krystallisierte, es liess sich im Vakuum destillieren, bei 40 mm ging unter geringer Zersetzung ein gelbliches Öl über, es wurde von 160—70° und 170—85° aufgefangen, dann begann eine starke Zersetzung, aber es gingen bis 270° immer noch einzelne Tropfen über, der grösste Teil war zurückgeblieben und erstarrte zu einer schwarzen asphaltartigen Masse, die jeder weiteren Behandlung unzugänglich war. Die Destillate bildeten schwerfliessende gelbe Öle, das höchste war braun und zäh, keins erstarrte in der Kältemischung. Da noch alle in NaOH löslich waren und mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung gaben, mussten wohl phenolartige Gruppen im Molekül sein, da andererseits Fehling'sche Lösung leicht, Silberlösung beim Kochen reduziert wurde, durfte auch die Anwesenheit von Aldehyden in Erwägung gezogen werden. Um von solchen Verbindungen vielleicht krystallisierte Derivate zu bekommen, habe ich Proben

mit Bromwasser, mit Benzoylchlorid und Natronlauge, mit Phenylcyanat bei 100 und 150° und ferner mit Hydroxylamin und mit Semikarbazid behandelt — alles vergeblich; nur beim Erwärmen mit Phenylhydrazin kamen nach längerer Zeit einige Kryställchen heraus, die zu meinem Erstaunen denen aus dem dampfflüchtigen Teil in Aussehen und Smp. 180—180,5° glichen. Thatsächlich erwiesen sie sich auch später als damit identisch, indem sich auch hier unberechtigter Weise die Säure vorfand. Aus beiden konnte ich später durch Verseifen mit NaOH die Säure gewinnen und an ihrer Violettfärbung mit $FeCl_3$ nachweisen. Ich habe versuchsweise die mittlere Fraktion verbrannt:

0,1353 g Substanz gab 0,3342 g $CO_2$ und 0,0751 g $H_2O$,
gef. 67,4 % C und 6,2 % H;

aus den Zahlen ist aber nichts zu ersehen.

Ich wandte mich wieder dem mit Dampf flüchtigen Teil zu. Die Aussicht, das Cumaranon zu isolieren, war gering, seine Menge konnte, nach der Färbungskraft gegen Fehlings Lösung zu urteilen, auch nicht sehr gross sein, und da es inzwischen als Umwandlungsprodukt eines sich im Teil A findenden Körpers einwandsfrei nachgewiesen worden war, war ich bereit, es zu opfern, wenn ich dafür zu dem Phenol gelangen konnte, das vielleicht einheitlich den Rest ausmachte. Hierzu bot sich auch ein Weg, indem mit Fehlings Lösung nur die rotviolette Farbe des Cumaranonfarbstoffs, aber keine erhebliche Reduktion eintrat, es mussten also die übrigen Bestandteile wohl dagegen beständig sein. Ich kochte eine grössere Menge meines Vorrats mit überschüssiger Fehlingscher Lösung, und wirklich war die Reduktion nur schwach. Dann leitete ich durch die angesäuerte Lösung einen Dampfstrom, um das Phenol überzutreiben, das Destillat ging aber klar über und zeigte nur eine schwache Violettfärbung mit $FeCl_3$, mit Äther liess sich aus dem Destillat nur wenig Öl ausziehen, das allerdings einen phenolartigen

Geruch hatte. Als ich dabei den letzten Ätherauszug für sich verdampfte, erstarrte der Rückstand schon auf dem Wasserbad zu schönen Rosetten, die mir von der Oxyphenylessigsäure bekannt waren und sich auch als sodalöslich erwiesen. Ich nahm deshalb das ganze Öl in Äther auf und schüttelte es gründlich mit Soda aus, als ich dann den Äther verdampfte, blieb nur mehr ein kleines Tröpfchen zurück. In dem Dampfdestillationskolben fand sich nun noch eine grosse Menge der Oxyphenylessigsäure. Es lag zunächst die Vermutung nahe, dass die Säure durch Oxydation, vielleicht aus dem Oxyphenylacetaldehyd entstanden war, aber die Fehlingsche Lösung war ja fast garnicht reduziert worden, und so musste sie wohl schon selbst oder als Lakton vorhanden sein. Ich schüttelte nun einen noch nicht mit Fehlings Lösung erwärmten Teil mit Sodalösung gut durch, dabei ging etwas Säure in die Sodalösung hinein, als ich dann die Ätherlösung noch 5—6mal ausschüttelte, fand sich jedesmal noch eine gleiche Menge Säure, ich setzte das Ausschütteln nun in der Maschine fort und erhielt in 5 Stunden gleich eine grössere Menge, beim zweiten Mal erhielt ich wieder so viel und erst beim dritten Mal fanden sich nur Spuren der Säure in der Sodalösung, aber auch der Äther hinterliess jetzt nur eine kleine Menge Öl, das nach Phenol roch und mit $FeCl_3$ sich blauviolett färbte. Ich destillierte es aus einem kleinen Kölbchen mit einem abgekürzten Thermometer und erhielt 0,3 g vom Sdp. 180—90°. Um dies vielleicht zu charakterisieren, erwärmte ich es mit der gleichen Menge $C_6H_5NCO$ im Rohr während 1 Stunde im Wasserbad; bei Erkalten erstarrte das Gemisch und schmolz nach dem Aufstreichen auf Thon bei 116—17°, einmal aus etwa 60 %em Alkohol umkrystallisiert war der Smp. 123—24°. Der Schmelzpunkt lag dem des Phenolesters der Phenylkarbaminsäure Smp. 126° sehr nahe, doch blieb er beim nochmaligen Umkrystallisieren konstant.

0,0595 g Substanz gab 0,1644 g $CO_2$ u. 0,0236 g $CH_2O$,
gef. 75,4 % C u. 4,4 % H;

dies stimmt nicht mit den Zahlen des Phenolesters über ein, der

für $C_{13}H_{11}O_2N$ 73,24 % C u. 5,16 % H

verlangt, sondern entspricht etwa

$C_{15}H_{11}O_2N$ mit 75,95 % C u. 4,64 % H,

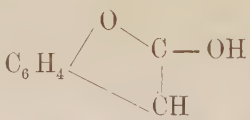
dies könnte vielleicht

$$CO < \begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ OC_6H_4\,C{\equiv}CH \end{matrix}$$

sein, doch ist dies sehr unwahrscheinlich, und es wird wohl keine reine Verbindung vorliegen.

Ich löste nun den ganzen Rest des mit Dampf flüchtigen Teils von C in NaOH auf, um etwa vorhandenes Lakton in Säure überzuführen, säuerte wieder an, nahm alles in Äther auf und schüttelte dann mit Soda aus, dabei ging schon das erste Mal alle Säure in die Sodalösung, aber es blieb wieder fast nichts im Äther zurück. Durch Destillation erhielt ich 0,5 g vom Sdp. 180—195°; bei nochmaliger Destillation war der Siedepunkt der gleiche, was auch dafür spricht, dass kein einheitliches Phenol vorliegt, aber beim Erkalten schieden sich einige schöne lange Nadeln aus, deren Smp. 37° dem des gewöhnlichen Phenols (42—44°) sehr nahe lag, aber die Krystalle waren zu zerfliesslich und ihre Menge zu wenig, um sie zur Analyse herauszunehmen. Die Schwierigkeit, mit der die Säure von der Sodalösung direkt aufgenommen wurde, während sie nach vorhergehendem Lösen in NaOH leicht auszuschütteln ist, spricht dafür, dass hier die Säure als Lakton vorliegt. Ein besonderer Versuch zeigte, dass das Lakton leicht mit Dampf flüchtig ist, ein Teil bleibt dabei als Säure zurück; das Destillat ist trübe, färbt sich mit $FeCl_3$ aber nicht direkt, durch Zusatz von NaOH, Wiederansäuern und Ausäthern kann daraus viel freie Säure gewonnen werden. Wird die Säure selbst mit Dampf destilliert, so geht das Destillat klar über und

färbt sich mit $FeCl_3$ nicht, aber durch Versetzen mit NaOH lässt sich nach dem Ansäuern durch Äther etwas Säure ausziehen, die mit $FeCl_3$ eine schwache Violettfärbung giebt; danach ist also die Säure nur in Spuren unter Übergang in das Lakton flüchtig. Da aber der mit Dampf übergetriebene Teil verhältnismässig grosse Mengen des Laktons enthält, ist es wahrscheinlich, dass dies schon vorher im gesamten Teil C vorhanden ist. Dafür spricht auch die Nichtkrystallisierbarkeit dieses Teils, so grosse Mengen Säure hätten sich durch die geringe Ölmenge nicht flüssig erhalten lassen, da die Säure ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen besitzt. Unmöglich kann aber das Lakton in dem alkalischen Autoklaveninhalt vorhanden gewesen sein; auch durch Ansäuern mit konz. HCl werden aus der alkalischen Lösung der Säure, nach einem besonderen Versuch, nur ganz geringe Spuren des Laktons gebildet. Möglich wäre aber, dass die Zwischenstufe:




als Na-Verbindung gelöst wäre und beim Ansäuern sich sofort in das Lakton umlagerte. Das Lakton ist dann nicht so leicht in Soda löslich, da nach einem in dieser Richtung angestellten Versuch eine ätherische Lösung nach einstündigem kräftigen Schütteln in der Maschine nur $^2/_3$ des Laktons an Sodalösung abgegeben hatte.

Auch in dem nicht mit Dampf flüchtigen Teil fand sich viel Säure. Ich nahm alles erst in NaOH auf, säuerte dann wieder an, nahm es in Äther auf und schüttelte mit Soda aus. Der Rest betrug hier von allen bisher angesammelten Substanzenmengen nur wenige Gramm. Ich destillierte dies wieder im Vakuum, es ging bei 25 mm von 165 — 80, 180 — 200, 200 — 270° über, zuletzt unter starker Zersetzung. Die mittlere Fraktion

reduziert Fehlings Lösung erst beim Erwärmen, dann aber sehr stark, mit $FeCl_3$ giebt sie eine schwache blauviolette Färbung. Es ist möglich, dass hier der Oxyphenylacetaldehyd

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH_2\,CHO \end{matrix}$$

vorliegt, ich analysierte die mittlere Fraktion:

0,2118 g Substanz gab 0,5380 g $CO_2$ u. 0,1261 g $H_2O$,
gef. 69,3 % C u. 6,7 % H,
für $C_8H_8O_2$ ber. 70,59 % C u. 5,88 % H,

für die vorliegenden Verhältnisse wäre eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten, aber diese Annahme wird durch nichts weiter gestützt, namentlich wurden mit Aldehydreagentien keine festen Produkte erhalten. Die höchste Fraktion war zähe geworden und schied nach längerer Zeit Krystalle aus; als diese schliesslich die ganze Masse durchsetzten, strich ich die klebrige Schmiere auf Thon, nach einigen Tagen war das Öl soweit eingezogen, dass ich einige trockene Krystalle herunternehmen und den Smp. 50° bestimmen konnte; nach mehreren Wochen war alles Öl abgesogen und gelblich gefärbte kleine Nädelchen zurückgeblieben, die Menge reicht aber zur Analyse nicht aus, besonders da die Reinheit noch sehr zweifelhaft ist. Die reinsten Krytsalle strich ich auf eine neue Platte und fand davon nach einigen Tagen den Smp. 137°, ich überzeugte mich aber sofort, dass sie mit $FeCl_3$ keine Violettfärbung gaben, vielmehr in Wasser überhaupt nicht löslich waren; also nichts mit der Säure zu thun hatten, die sich sonst überall hineingemischt hatte. So ist leider in diesem Teil noch das meiste rätselhaft geblieben.

## III. Teil A.

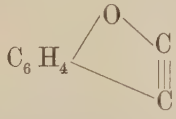
Dieser Teil ist der Ätherauszug aus dem mit Wasser verdünnten noch alkalischen Autoklaveninhalt, er enthält also alle neutralen Bestandteile und das unveränderte

Chlorcumaron. Ich habe die Lösung zuerst mit Ätzkali zu trocknen versucht, da die Körper im Autoklaven mit alkoholischem Kali entstanden waren und dies wohl vertragen mussten, aber dies schien doch nicht der Fall zu sein, denn es setzte sich am Boden ein brauner Brei ab und der Äther hinterliess beim Abdunsten nur noch wenig Rückstand; ich wandte deshalb weiterhin mit besserem Erfolg geglühte Potasche an.

Beim Destillieren nahm der Äther schon etwas von dem stark riechenden Körper mit, ich destillierte ihn für sich noch einmal und liess das von 50—150° Übergehende für sich auf einer flachen Schale verdunsten, wobei einige Tropfen Öl von sehr starkem Geruch zurücklieben, das ich mit dem Übrigen vereinigte. Der Rückstand siedete von 150—260°, ohne einen Hauptsiedepunkt erkennen zu lassen; nach mehrmaligem Durchfraktionieren häuften sich um 180°, 200° und über 230° grössere Mengen an, dabei hatten die niedersten bei 160° übergegangenen wenigen Tropfen den stärksten Geruch, der von vorneherein aufgefallen war, während die höchsten Fraktionen ebenfalls einen stärkeren aber doch davon unterschiedenen Geruch aufwiesen; in der Mitte um 200° siedete das Chlorcumaron, aber auch sämmtliche andere Fraktionen blieben chlorhaltig. Nachdem ich alles mit anderen Portionen, die sich bis dahin angesammelt hatten, nochmals mit alkoholischem Kali im Autoklaven erhitzt hatte, blieb die Verteilung die gleiche, dabei hatte die Menge aber so sehr abgenommen, dass nicht nur das noch vorhandene Chlorcumaron, sondern auch die anderen Körper angegriffen zu sein schienen; auch jetzt liess sich keine chlorfreie Fraktion erzielen. Da das Thermometer bei 180° immer etwas länger stehen blieb, fraktionierte ich einen Teil von 180—81° für sich heraus und analysierte ihn.

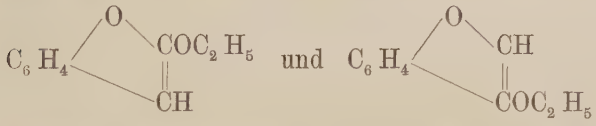
0,1301 g Substanz gab 0,4004 g $CO_2$ u. 0,0989 g $H_2O$,
0,2720 g Substanz gab 0,0212 g AgCl,
gef. 83,9 % C u. 8,5 % H, 1,9 % Cl.

Berücksichtigt man, dass das Chlorcumaron, dessen Menge nach der Chlorbestimmung 8,3 % beträgt, nur 62,95 % C und 3,28 % H besitzt, so muss ausserdem ein sehr kohlenstoffreicher und sauerstoffarmer Körper oder wahrscheinlicher ein Gemisch mit einem solchen Körper vorhanden sein. Jedenfalls sprechen diese Zahlen auch nicht für die ungesättigte Verbindung



mit 82,8 % C und nur 3,4 % H. Ich habe versucht, diese Verbindung durch Erwärmen mit Pikrinsäure abzuscheiden, wenn sie etwa noch daneben vorhanden sein sollte, die Pikrinsäure blieb aber in dem Öl gelöst und auch durch Zusatz von Ligroin fiel nichts aus.

Eine weitere Vermutung ging auf die beiden Äther



diese konnten sich vielleicht in den höheren Fraktionen finden. Um sie nachzuweisen, wollte ich sie durch Erhitzen mit kz. HCl in das Lakton und das Cumaranon überführen. Beim Eingiessen in das Rohr bemerkte ich aber, dass einige oben am Glase haftende Tröpfchen bald erstarrten, während das auf der Salzsäure schwimmende Öl flüssig blieb, es schienen schon die feuchten HCl-Dämpfe und sogar noch günstiger zu wirken. Deshalb goss ich etwas Öl auf ein Uhrglas und stellte dies neben ein Schälchen mit kz. HCl unter eine Glocke; wirklich krystallisierte nach einiger Zeit ein grosser Teil aus. Auf Thon abgepresst, waren die Krystalle chlorfrei, gaben keine Färbung mit $FeCl_3$, Smp. 101°. Die Lösung in NaOH färbte sich langsam rot, mit Fehlings Lösung trat sofort die Cumaranonreaktion ein. Der Schmelzpunkt

war nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 101,5°, während er für Cumaranon von Friedländer[1] bei 97° gefunden wurde, die Analyse lieferte aber gute Zahlen:

0,1157 g Substanz gab 0,3035 g $CO_2$ und 0,0488 g $H_2O$,

gef. 71,5 % C und 4,7 % H,

für $C_8H_6O_2$ ber. 71,6 % C und 4,5 % H;

als ich später einmal Cumaranon darstellte, fand ich auch dabei den Smp. 101°. Um nun auch die α-Äthoxylverbindung nachzuweisen, behandelte ich noch einmal einen Teil mit HCl-Dämpfen, nahm dann in NaOH auf, filtrierte von dem Ungelösten ab, säuerte wieder an und ätherte aus, dabei musste vorhandenes Lakton in die Säure übergegangen sein; der Ätherrückstand gab, auch in Wasser gelöst, eine intensive Violettfärbung mit $FeCl_3$. Das daneben noch vorhandene Cumaranon giebt diese Violettfärbung nicht, was ich besonders festgestellt habe. Einmal erhielt ich die Säure auch in charakteristischen Rosetten krystallisiert. Bei der Prüfung der einzelnen Fraktionen zeigte sich, dass schon die unter 190° siedenden Teile unter der Einwirkung der Säuredämpfe einzelne Krystalle ausscheiden, und dass die Menge in den höheren Fraktionen immer mehr zunimmt, so dass über 220° schon fast alles erstarrt. Die Krystalle sind nach ihrem Schmelzpunkt nur Cumaranon, das Lakton bleibt flüssig und macht nur einen kleinen Teil aus, möglicherweise wird die α-Äthoxylverbindung leichter durch alkoholisches Kali aufgespalten. Es scheint, dass die Äther etwa bei 230—40° sieden, die höheren Fraktionen sind nur klein und zersetzen sich bei der Destillation etwas, erstarren aber auch mit HCl fast vollständig. Ich habe deshalb einen Teil von 233—40° herausfraktioniert und analysiert:

[1] B. **30**, 1, 1081.

0,0995 g Substanz gab 0,2674 g $CO_2$ und 0,0592 g $H_2O$,
0,2964 g Substanz gab 0,0679 g AgCl,
gef. 73,3 % C, 6,7 % H und 5,7 % Cl;

die Äthoxylverbindungen $C_{10}H_{10}O_2$ verlangen 74,1 % C und 6,2 % H, die noch vorhandenen den 5,7 % Cl entsprechenden 24,7 % Chlorcumaron müssten die Zahlen auf 71,3 % C und 5,5 % erniedrigen, so dass die Abweichung doch recht erheblich ist. In der Hoffnung, die beiden Äther in besserer Ausbeute zu erhalten, habe ich noch einmal eine grössere Menge Chlorcumaron dargestellt und mit nur 1 Mol. Natriumäthylat behandelt. Die alkalilöslichen Produkte betrugen etwa die Hälfte des angewandten Chlorcumarons, sie bestanden aus denselben Körpern wie sonst, nur waren die sodaunlöslichen Teile C hier sehr gross und hier wurden gerade die Versuche mit Fehlingscher Lösung ausgeführt, die zur Entdeckung der Säure führten, die dann aber auch bei den früheren Präparaten gefunden wurde. Die indifferenten Teile zerlegte ich durch Destillation in 3 Teile: 150—190, 190 bis 230 und 230—260; die mittlere Fraktion erhitzte ich noch einmal mit $NaOC_2H_5$, fraktionierte wieder den Teil von 190—230 heraus und sperrte ihn nochmals in den Autoklaven. Dadurch war die Menge des Chlorcumarons um 200° sehr klein geworden und die äusseren Fraktionen waren nach Vereinigung mit etwas noch von früher gebliebenen Teilen auf je etwa 50 g gestiegen. Ich nahm zunächst mit dem Teil 150—90° eine gründliche Fraktionierung vor und erhielt schliesslich:

| | | |
|---|---|---|
| —170° | 1,7 g | |
| 170—175° | 5,1 g | |
| 175—180° | 19,0 g | |
| 180—185° | 6,3 g | 46,5 g |
| 185—190° | 3,3 g | |
| 190—195° | 1,5 g | |
| >195° | 9,6 g | |

Ich destillierte dann die Fraktion 175—80° für sich, sie begann bei 173° zu sieden, und ich fing die Hauptmenge getrennt von 174—75° und 175—76° auf, um sie zu analysieren:

Fr. 174—75° gab

0,1339 g Substanz 0,4320 g $CO_2$ und 0,0892 g $H_2O$,

0,3420 g Substanz 0,0206 g AgCl,

88,0 % C und 7,5 % H; 1,5 % Cl (= 6,4 Chlorcum.).

Fr. 175—76° gab

0,0895 g Substanz 0,2911 g $CO_2$ und 0,0599 g $H_2O$,

0,3763 g Substanz 0,0280 g AgCl,

88,7 % C und 7,5 % H; 1,8 % Cl (= 7,9 Chlorcum.).

Aus diesen Zahlen lässt sich die Zusammensetzung der Substanz nicht berechnen; da auch aus Cumaron ein so C-reicher Körper unter den angewandten Bedingungen unmöglich entstehen kann, musste ich annehmen, dass das Cumaron nicht frei von Inden gewesen war. Deshalb untersuchte ich von dem zuletzt dargestellten Chlorcumaron die Fraktion 201—2°.

I. 0,1602 g Substanz gab 0,3809 g $CO_2$ und 0,0474 g $H_2O$,
II. 0,1868 g Substanz gab 0,4429 g $CO_2$ und 0,0541 g $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_8H_5OCl$ | I. | II. |
| C 62,95 | 64,8 | 64,7 |
| H 3,28. | 3,3. | 3,4. |

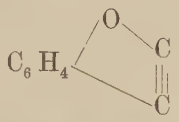
Dann verbrannte ich auch das Cumaron, Sdp. 171 bis 171,5° selbst.

0,1208 g Substanz gab 0,3672 g $CO_2$ und 0,0578 g $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8H_6O$ | |
| C 81,35 | 82,9 |
| H 5,08. | 5,4. |

Danach scheint das Cumaron noch 10—15 % Inden zu enthalten. Aus dem Inden können beim Chlorieren und weiter mit alkoholischem Kali den Cumaronderivaten

ähnliche noch unbekannte Produkte entstehen, die ihre Isolierung gegenseitig unmöglich machen. Ich habe vergeblich versucht, die Indenderivate durch Kondensation mit $C_6H_5CHO$ zu entfernen, oder die Verbindung



durch Kochen mit $H_2SO_4$ in das Lakton oder das Cumaranon überzuführen, aber ich konnte weder die Säure durch $FeCl_3$ noch das Cumaranon durch Fehlingsche Lösung nachweisen. Es scheint hier überhaupt aussichtslos, etwas zu erreichen, da auch, als ich alles zwischen 170—80° Siedende für sich von 2 zu 2° fraktionierte, nirgends ein scharfer Siedepunkt oder eine chlorfreie Fraktion zu erreichen war.

Auch die von 230—260° siedenden Teile fraktionierte ich gründlich, dabei fand über 255° immer eine kleine Zersetzung statt und es blieb etwas Schmiere zurück, wodurch die anfängliche Menge von 48,5 g schliesslich auf 37 g zurückging, davon siedete die Hauptmenge von 17,8 g zwischen 244—251°, war aber nicht chlorfrei. Zur Analyse destillierte ich einen Teil von 246—47° heraus: 0,4 g gaben nur Spuren AgCl.

I. 0,1326 g Substanz gab 0,3501 g $CO_2$ und 0,0630 g $H_2O$,
II. 0,1374 g Substanz gab 0,3597 g $CO_2$ und 0,0638 g $H_2O$.

Gef. I. 72,0 % C und 5,3 % H.
„ II. 71,4 % C und 5,2 % H.

Die Äthoxylverbindung hätte für $C_{10}H_{10}O_2$ 74,07 % C und 6,17 % H verlangt. Auffallend war, dass diesmal die Hauptmenge etwa 10° höher siedete als früher, und dass keine der Fraktionen unter dem Einfluss von HCl-Dämpfen krystallisieren wollte. Erst nach mehrtägigem Stehen schied ein Teil ein paar Krystalle aus, die bei 142° schmolzen und mit $FeCl_3$ die Violettfärbung der Säure gaben, mit Fehlings Lösung gaben die der Salz-

säure ausgesetzten Tropfen nur eine ganz schwache Cumaranonreaktion. Ich fand dann bei diesem letzten Versuche, dass schon beim Schütteln mit NaOH, auch ohne vorherige Behandlung mit HCl, eine grosse Menge Oxyphenylessigsäure aus den Fraktionen herauskam, die schon direkt als Lakton vorhanden war, was diesmal schon erklärlich ist, da ich nur 1 Mol. $NaOC_2H_5$ verwandt hatte. Ich schüttelte nun die Fraktionen 244—48 und 248—51 mit NaOH aus und erhielt aus etwa 17 g 10,5 g Säure. Das dabei nicht gelöste Öl hatte einen eigentümlichen Geruch, der an Kümmelöl erinnert, es siedete von 251—55° (3,8 g) und 255—58° (2,3 g); deshalb nahm ich von oben noch die Fraktion 251—55° dazu, von der etwa 2 g in NaOH unslöslich blieben und von 255—61° siedeten, dann fraktionierte ich gemeinsam einigemal durch und erhielt:

| | |
|---|---|
| 0,9 g . . . . . | 245—50° |
| 2,3 g . . . . . | 250—55° |
| 4,1 g . . . . . | 255—60° |

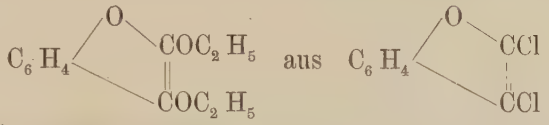
Aus der höchsten Fraktion destillierte ich den Hauptteil von 255—58° heraus, er war nur schwach chlorhaltig.

I. 0,1032 g Substanz gab 0,2652 g $CO_2$ und 0,0646 g $H_2O$,
II. 0,1432 g Substanz gab 0,3604 g $CO_2$ und 0,0872 g $H_2O$,
III. 0,1360 g Substanz gab 0.3505 g $CO_2$ und 0,0842 g $H_2O$.

| Gefunden C: | H: |
|---|---|
| I. 70,1 | 7,0 |
| II. 69,1 | 6,9 |
| III. 70,3. | 6,9. |

Auffallenderweise ist nach Entfernung des Laktons mit 71,64 % C und 4,48 % H der H-Gehalt sehr stark gestiegen und auch der C-Gehalt leider noch gefallen, so dass sich diese Zahlen noch weiter von denen des Äthers entfernen. Die Fraktion erstarrt in einer HCl-Atmosphäre nicht, reduziert aber danach Fehlings Lösung ganz schwach, und giebt mit $FeCl_3$ eine schwache Violett-

färbung. Es scheinen sich hier hauptsächlich andere Produkte gebildet zu haben, vielleicht



denn dies verlangt für $C_{12}H_{14}O_3$ 69,9 % C und 6,8 % H.

Wenn es auch nicht geglückt ist, die beiden isomeren Äthoxylcumarone in reinem Zustand zu gewinnen, so sind sie doch durch ihre Spaltungsprodukte, auch nachdem gründlich mit NaOH ausgeschüttelt war, sicher nachgewiesen.

V.

## Das Lakton der Oxyphenylessigsäure.

Als Orthooxysäure ist Oxyphenylessigsäure imstande, ein Lakton zu bilden. Dies entsteht durch trockene Destillation in fast quantitativer Ausbeute. Der Siedepunkt liegt etwas höher als Fritsch[1] angegeben hat, der ihn wahrscheinlich mit nur geringer Menge Substanz bestimmte und ihn bei 238° fand; aus der Säure destillierte das Lakton bei 240—43° über und das getrocknete Lakton für sich siedete bei 246—48°. Es erstarrte nun durchaus nicht leicht, erst in Eis wurde es fest, schmolz dann aber bei 23° und nicht bei 49°, wie Fritsch angiebt und wie auch Richter[2] bei der Nachprüfung gefunden hat, ausserhalb des Eises schmolz es sofort wieder, und auch nach nochmaligem Destillieren blieb es ölig, es erstarrte dann über Nacht, schmolz aber bei 28°. Ich versuchte, eine Probe aus Äther zu krystallisieren, es blieb aber ölig zurück, doch schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle aus, die ich herausnahm und auf Thon strich, der Smp. war auch 28°. Ich stellte dann eine gepulverte, gut auf Thon abgestrichene Probe mehrere Tage über $P_2O_5$ und verbrannte sie.

[1] S. Diss.

[2] S. Diss.

0,1862 g Substanz gab 0,4918 g $CO_2$ u. 0,0763 g $H_2O$.

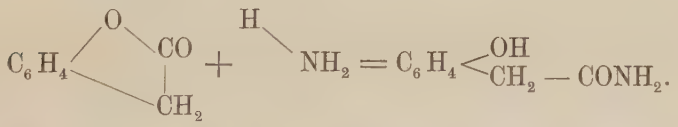
| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8H_6O_2$ | |
| C 71,64 | 72,0 |
| 4,48, | 4,6, |

es musste also das Lakton vorliegen.

Als ich ein Präparat dann erst nach mehreren Monaten wieder vornahm, hatte es sein Gläschen zersprengt, war trübe und ganz hart geworden und schmolz jetzt richtig bei 48—50°, ohne dass irgend etwas daran gethan worden war; ich schmolz es wieder, aber beim Abkühlen erstarrte es sofort und zeigte den Smp. 48 bis 49°. Nach der Destillation blieb es zunächst ölig und erstarrte dann während der Nacht wieder zu der niedrigschmelzenden Modifikation (Smp. 28°). Durch Impfen kann man das Öl auch sogleich zum Krystallisieren bringen; mit einem hochschmelzenden Krystall erstarrt die ganze Masse augenblicklich, mit einem niedrigschmelzenden breitet sich die Krystallisation nur langsam durch das Öl aus. Die niedrigschmelzende Form geht beim Berühren mit einem hochschmelzenden Krystall unter Wärmeentwickelung in die stabilere Form über, was man auch an der schnell durch die ganze Masse sich ausbreitenden Trübung der vorher durchsichtigen Krystalle beobachten kann. Die Umwandlung erfolgt auch manchmal in offenem Gefäss scheinbar von selbst, besonders auch beim Kratzen mit scharfen Gegenständen, wenn man einzelne Krystalle herauszulösen versucht; im geschlossenen Gefäss hat sich ein Präparat jetzt schon über ein halbes Jahr niedrigschmelzend gehalten. Die beiden Formen unterscheiden sich auch in ihrer äusseren Gestalt. Die niedrigschmelzende bildet nur ganz dünne durchsichtige Blättchen in langgestreckten Rhomben, bei denen die spitzen Enden anscheinend oft senkrecht nach unten umgebogen sind, so dass sie abgeschnitten erscheinen. Auf der Oberfläche zeigen sie einen oder zwei den Umrissen parallel herumlaufende

Streifen, oft sind mehrere von einem Punkt ausgehende Blättchen mit ihrer Fläche senkrecht gestellt und gewähren so den Anblick strahlig geordneter Nadeln. Nach dem Verhalten im polarisierten Licht scheint die Krystallform monoklin zu sein. Die hochschmelzende Form bildet derbe Krystalle, die dem triklinen System angehören,[1] die Flächen sind ungleichseitige Parallelogramme. Die Krystalle haben etwa die Form von Rhomboëdern, deren spitze Ecken manchmal abgeschnitten sind, und sind bis zu 3 und 4 mm gross, sie sind nicht durchsichtig, da die Flächen dicht gestreift erscheinen, indem sie nach aussen treppenförmig zu Hohlpyramiden anwachsen. Diese hochschmelzende Form lässt sich sehr schön aus Terpentinöl umkrystallisieren, indem sie heiss leicht, kalt fast unlöslich ist, aus allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln hinterbleibt das Lakton ölig und erstarrt erst nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels.

Das Lakton wird durch Einwirkung von $NH_3$ und Aminen unter Bildung von Säureamiden aufgespalten nach der Gleichung



$$C_6H_4\begin{<}{O}{CO}{CH_2}\end{>} + \begin{<}{H}{NH_2}\end{>} = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_2-CONH_2\end{matrix}.$$

Diese sind in Alkohol ziemlich löslich, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, aus deren Mischung mit Alkohol lassen sie sich gut umkrystallisieren.

Amid. Das Lakton löst sich in konz. Ammoniak leicht in der Kälte schon auf, beim Verdampfen oder Abdunsten im Exsikkator bleibt eine in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse zurück, die, aus $CHCl_3$ mit wenig Alkohol umkrystallisiert, weisse leicht etwas gebräunte Blättchen bildet, vom Smp. 116—17°.

[1] Die krystallographischen Angaben verdanke ich Herrn Dr. von Arendt.

I. 0,2194 g Substanz gab 17,3 ccm N bei 16° u. 767 mm,
II. 0,1872 g „ „ 15,5 ccm N „ 20° u. 766 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_8H_9O_2N$ | I. | II. |
| N 9,27. | 9,2 | 9,4. |

Anilid. Wird das Lakton mit wenig Anilin erwärmt, so erstarrt die Masse beim Erkalten vollständig und lässt sich aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisieren; weisse Blättchen vom Smp. 151—52°.

0,1749 g Substanz gab 9,7 ccm N bei 16° u. 770 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{14}H_{13}O_2N$ | |
| N 6,17. | 6,5. |

Hydrazid. In 50%igem Hydrazinhydrat löst sich das Lakton beim Erwärmen leicht auf, beim Erkalten krystallisieren weisse Blättchen aus. Das Hydrazid ist in Wasser ziemlich leicht löslich, aus Alkohol krystallisiert es in wunderschönen seidenartigen Nadeln und daneben in kleinen derben Krystallen vom Smp. 153—54°.

0,1064 g Substanz gab 16,2 ccm N bei 19° u. 762 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8H_{10}O_2N_2$ | |
| N 16,87. | 17,3. |

Phenylhydrazid. Frisch destilliertes $C_6H_5NH—NH_2$ und Lakton werden zusammen erwärmt, die Masse erstarrt beim Abkühlen und wird aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisiert; weisse Blättchen, Smp. 180°. Mit unreinem Phenylhydrazin blieben die Blättchen hellgelb und mir fiel daran sofort die Ähnlichkeit mit denen aus Teil C auf, die auch bei 180° schmolzen, bei Verseifen mit NaOH gaben diese auch sofort die Säure, die aber inzwischen schon auf andere Weise in jenem Teil aufgefunden worden war.

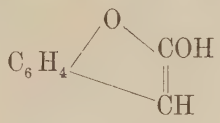
I. 0,2163 g Substanz gab 17,3 ccm N bei 16° u. 763 mm.
II. 0,1500 g „ „ 15,2 „ „ „ 19° u. 765 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_{14}O_2N_2$ | I. | II. |
| N 11,57 | 11,9. | 11,7. |

## VI.

## Die beiden isomeren Monochlorcumarone.

Da das Lakton auch nach der tautomeren Formel




reagieren konnte, versuchte ich mit $POCl_3$ direkt das Monochlorid zu erhalten. In der Kälte wirkte es nicht darauf ein, aber schon nach längerem Kochen mit einem Überschuss an $POCl_3$ erhielt ich eine Spur chlorhaltiges, nicht in NaOH lösliches Öl. Ich versuchte dann die Einwirkung im Rohr: bei 150° fand vollkommene Verkohlung statt, bei 115—120° war die Ausbeute besser aber sehr wechselnd, sie scheint sehr von dem Druck im Rohr abzuhängen, und oft findet auch bei dieser Temperatur noch starke Verkohlung statt oder es wurde ziemlich viel unverändertes Lakton zurückgewonnen. Die beste Ausbeute (20%) erhielt ich, als ich je 1 g Lakton mit 1,2 g $POCl_3$ (ber. 0,4) in 10—15 ccm fassenden Röhrchen im Lauf von 2 Stunden langsam auf 120° erhitzte und sie noch 2—3 Stunden bei dieser Temperatur beliess. Den Röhreninhalt versetzte ich mit Wasser, um $POCl_3$ zu zerstören, und destillierte mit Dampf, das dabei mit übergehende Lakton nahm ich in NaOH auf und ätherte das Chlorcumaron aus, den Ätherrückstund liess ich im Exsiccator trocknen. Dies so dargestellte Chlorcumaron muss unzweifelhaft das Chlor in der Stellung 1 tragen, es siedete zwischen 201—4°, die Hauptmenge aber ziemlich scharf

bei 203°. Die Chlorbestimmungen lieferten übereinstimmend etwas zu wenig Chlor:

I. 0,1745 g Substanz gab 0,1589 g AgCl,
II. 0,2600 g „ „ 0,2365 g AgCl.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_8H_5OCl$ | I. | II. |
| Cl 23,25 | 22,5. | 22,5. |

Nachdem ein Vorversuch mit gewöhnlichem Chlorcumaron unter den gleichen Bedingungen Cumaranon ergeben hatte, erhitzte ich in einem kleinen Autoklaven 0,7 g Chlorcumaron mit 1,2 g Na in 15 ccm Alkohol und 2 ccm $H_2O$ gelöst. Der alkaliumlösliche Teil enthielt wieder den stark riechenden Körper, nach dem Behandeln mit konz. HCl war durch Fehlings Lösung kein Cumaranon nachzuweisen, auch der alkalilösliche Teil gab keine Cumaranonreaktion, und die daraus abgeschiedene Säure war schön rein, hatte den Smp. 145 bis 145,5° und war frei von braunem Öl.

Die gleiche Reaktion versuchte ich nun beim Cumaranon, das ich aus $C_6H_5OCH_2COOH$ durch $P_2O_5$ in Benzollösung darstellte[1]; $POCl_3$ bildete daraus nur einen roten Farbstoff, gleichgültig ob die Substanzen direkt zusammengebracht oder in Äther- oder Benzolverdünnung gekocht wurden; auch als die ätherische Mischung 14 Tage bei 12—13° gestanden hatte, wurde nur noch wenig unverändertes Cumaranon, aber keine Spur eines Chlorides erhalten. Ich sah mich deshalb genötigt, das Cumaranon zunächst in das schon bekannte Dichlorid[2] überzuführen. Ich mischte Cumaranon mit etwas mehr als 1 Mol. $PCl_5$ und erwärmte schwach bis zur eintretenden Reaktion, die Masse verflüssigte sich unter Ausstossung von HCl und färbte sich dunkelbraun; zum Schluss erwärmte ich noch kurze Zeit über der Flamme, kühlte dann ab und ver-

[1] Stoermer B. 30. 1712.
[2] Bartsch Diss. Rost. 1900.

setzte mit Wasser. Den Ätherauszug daraus trocknete ich über $CaCl_2$ und versuchte den Rückstand im Vakuum zu destillieren. Es trat dabei aber ein ausserordentlich heftiges Spritzen ein, indem sich viel zersetzte; ich spülte alles noch einmal mit Äther heraus, wobei die meiste Schmiere zurückblieb und gab etwas Tierkohle hinein; dies wirkte auch vorzüglich, denn am nächsten Morgen war der Boden mit einem amorphen braunen Pulver bedeckt, während die Lösung, obwohl noch dunkelrot gefärbt, doch klar geworden war. Jetzt gelang auch die Destillation; obwohl das Stossen noch recht lebhaft war und dabei eine starke Verschmierung eintrat, kam die Flüssigkeit doch ins Sieden und ging unter 16 mm von 100—110° über, dann stieg das Thermometer schnell, und die wenigen Tropfen Nachlauf erstarrten in der Vorlage. Ich stellte das Dichlorid noch einmal dar und liess es länger mit Tierkohle stehen, dann liess es sich unter 22 mm bei 105—120° destillieren, der Nachlauf erstarrte wieder.

Nun handelte es sich darum, 1 Mol. HCl abzuspalten, ich versuchte es zunächst durch Destillation, aber eine Probe zeigte, dass es unter gewöhnlichem Druck unzersetzt von 220—25° siedete. Ein kleiner Nachlauf erstarrte wieder und hatte den Smp. 153—55°; der Körper war ausserdem noch chlorhaltig, doch war zu einer Chlorbestimmung nicht genug vorhanden. Ich suchte dann durch Pyridin HCl abzuspalten, dazu erhitzte ich mit einem Überschuss von Pyridin, 2,5 g Dichlorid und 2 g Pyridin (th. 1 g), nach einander im Wasserbad, auf 110° und auf 150°, es gingen aber nur unbedeutende Mengen heraus, wie ich in der salpetersauren Lösung durch $AgNO_3$ nachwies. Das wieder ausgeätherte Chlorid siedete unter schwacher Zersetzung von 218—224°, es war also doch etwas heruntergegangen; nach einiger Zeit schieden sich in dem Destillat wieder Krystalle vom Smp. 155° aus.

Darauf wandte ich eine berechnete Menge alkoholische Natronlauge an, 1,8 g Dichlorid, 0,22 g Na, 0,2 g $H_2O$, 5 g Alkohol wurden in ein Rohr eingeschlossen; schon beim Zusammenbringen färbte sich die Lösung intensiv rot, nach einstündigem Erhitzen im Wasserbad hatte sich etwas Na Cl abgeschieden. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein farbloses Öl ab, das ausgeäthert und über $CaCl_2$ getrocknet, wieder etwas niedriger von 216—225° siedete. Die rote alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert, beim Verdampfen blieb ein braunes Öl zurück, aus dem bei längerem Stehen auf dem Wasserbad an ein übergedecktes Uhrglas weisse Nadeln sublimierten, die mit Fehlings Lösung die Cumaranonreaktion gaben. Es scheint ein Teil gleich wieder zum Cumaranon zersetzt zu werden. Ich erhitzte dann das wiedergewonnene Chlorid mehrmals nacheinander wieder mit alkoholischem Na OH, wobei der Siedepunkt allmählich auf 205—220° herunterging. In der alkalischen Lösung fand ich noch eine mit $FeCl_3$ sich violettfärbende Substanz. Jetzt war aber die Menge des Chlorids so sehr zusammengeschmolzen, dass eine neue Darstellung nötig war, die dann ein unerwartet anderes Resultat lieferte. Das Gemisch von Cumaranon und $PCl_5$ erwärmte ich diesmal nur ganz wenig und liess die Reaktion dann von selbst eintreten, nur zum Schluss erhitzte ich noch etwas stärker, bis die letzten Stückchen $PCl_5$ in Lösung gegangen waren. Dann liess ich das Ganze noch eine Stunde stehen, goss in Wasser und ätherte das Chlorid aus, die ätherische Lösung stellte ich über $CaCl_2$ und Tierkohle. Da das Chlorid unzersetzt destillierbar und das Spritzen im Vakuum gar zu lästig war, wollte ich diesmal gleich unter gewöhnlichem Druck destillieren; dabei fand aber eine starke **HCl**-Entwickelung statt und die Flüssigkeit begann schon unter 200° zu sieden. Bei der zweiten Fraktionierung ging die Hauptmenge von 195—210° über, nur wenig von 210—220° und einige Tropfen

darüber. Um die Salzsäure zu entfernen, schüttelte ich die einzelnen Fraktionen mit Soda aus, dabei färbte sich die Sodalösung und gab nach dem Ansäuern und Ausäthern einen krystallisierenden Rückstand, Smp. 155—56°, der $FeCl_3$ rotviolett färbt und, wie auch früher die Krystallausscheidungen, jedenfalls durch Zersetzung entstandene Salicylsäure ist, der Chlorgehalt war nur durch Verunreinigung bedingt.

Aus der Fraktion 195—210° fraktionierte ich nun den Teil 199—201° heraus:

0,2542 g Substanz gab 0,2378 g AgCl.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8H_5OCl$ | |
| Cl 23,25. | 23,1. |

Es liegt hier also schon das gesuchte 2-Monochlorid vor, und es hat ebenfalls einen in der Nähe von 200° liegenden Siedepunkt. Die Fraktion 210—20° gab bei der Chlorbestimmung:

0,1835 g Substanz gab 0,2246 g AgCl.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8H_6OCl_2$ | |
| Cl 37,53. | 30,3. |

Es ist noch Dichlorid vorhanden, das nun bei weiterem Destillieren nicht mehr HCl abspaltet. Vorher ist die Abspaltung vielleicht erfolgt, indem die bei der Zersetzung der Verunreinigungen auftretende HCl eine Kontaktwirkung ausgeübt hat, da sonst gar kein Grund zu erkennen ist, und das reine Dichlorid unzersetzt siedet. Da aber die Darstellung des Cumaranons sehr zeitraubend und mühsam ist, habe ich von einer weiteren Verfolgung dieser Entdeckung abgesehen, ich begnügte mich mit der Thatsache, dass der Siedepunkt dieses Monochlorids ungefähr der gleiche war wie der seines Isomeren. Beim Versuch, das Verhalten gegen alkoholisches Kali bei höherer Temperatur festzustellen, erwies sich der Autoklav leider als undicht,

so das der ganze Inhalt verloren ging. Bei der Wiederholung mit einer kleinen Menge im Rohr bei 150° zeigte das Produkt den merkwürdigen intensiven Geruch wie beim 1-Chlorcumaron, Cumaranon konnte ich aber, vielleicht wegen der geringen Menge, nicht nachweisen.

## VII.

## o-Oxymandelsäurealdehyd.

Wie aus den vorhergehenden Untersuchungen hervorgeht, entsteht aus dem Dichlorid beim Destillieren und durch alkoholisches Kali in gleicher Weise das 2-Chlorcumaron nur in kleinerer Menge; ich wollte nun versuchen, ob nicht durch andere Alkalien eine bessere Ausbeute zu erzielen sei, und ob man so nicht vielleicht zu einer bequemeren Darstellungsweise des Cumaranons gelangen könnte. Am meisten Aussicht boten hierzu die alkalischen Erden. Ich erwärmte eine grössere Menge Dichlorid mit einem geringen Überschuss an krystallisiertem $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ einen halben Tag lang auf dem Wasserbad, es trat bald eine lebhafte Reaktion unter starker Braunfärbung ein. Bei der darauf vorgenommenen Dampfdestillation ging verhältnismässig wenig Öl über, das aber dieselben Siedeverhältnisse zeigte wie früher und auch nachher im Autoklaven durchaus nicht mehr Cumaranon lieferte. Im Kolben blieb bei der Dampfdestillation sehr viel Harz zurück, das darüber stehende Wasser lieferte beim Ausäthern ein hellgelbes Öl, aus dem weisse Nadeln sublimierten, ich konnte aber weder mit dem Sublimat noch mit dem Öl eine Färbung mit Fehlings Lösung beobachten. Das Harz wurde beim Trocknen fest und liess sich zu Pulver zerdrücken, bei dem aber Reinigungs- und Krystallisationsversuche mit Äther, Alkohol und verdünntem Alkohol fehlschlugen. Durch trockene Destillation ging daraus ein phenolartig riechendes Öl über, das aber nach mehrfachem Fraktio-

nieren in allen Teilen chlorhaltig blieb und nur in den Grenzen von 175—240° überging; es färbt sich nach kurzem Stehen jedesmal wieder braun und ist jedenfalls kein einheitliches Produkt.

Bei einer kleineren Menge versuchte ich die Einwirkung von MgO, als einem milderen Alkali, es fand ebenso starke Verschmierung statt, die Menge des mit Dampf übergetriebenen Chlorcumarons war wieder nur klein, und an der noch starken HCl-Abspaltung beim Destillieren sah ich, dass die Einwirkung nicht einmal vollständig gewesen war.

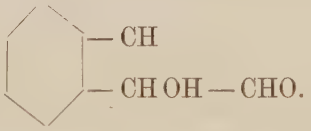
Auch mit $K_2CO_3$ oder mit Borax war die Verschmierung sehr stark, die Ausbeute an Chlorcumaron war etwas grösser, aber es spaltete beim Destillieren auch noch sehr stark HCl ab. Einen ganz neuen Erfolg erzielte ich dann mit $CH_3COONa$, allerdings in ganz anderer Richtung. Die Ausbeute an Chlorcumaron war hier noch geringer als bei den anderen Alkalien, aber es war kaum Verschmierung eingetreten, bei der Dampfdestillation blieb nur wenig braunes Öl zurück, als ich das darüberstehende Wasser ausätherte, liess der Äther ein klares gelbes Öl zurück, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Etwas mehr kann man noch gewinnen, wenn man das braune Öl mehrfach mit Wasser auszieht. Der Smp. 59° stieg nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 63°.

I. 0,1550 g Substanz gab 0,3563 g $CO_2$ u. 0,0736 g $H_2O$,
II. 0,1221 g „ „ 0,2810 g $CO_2$ u. 0,0581 g $H_2O$,
III. 0,1119 g „ „ 0,2597 g $CO_2$ u. 0,0543 g $H_2O$.

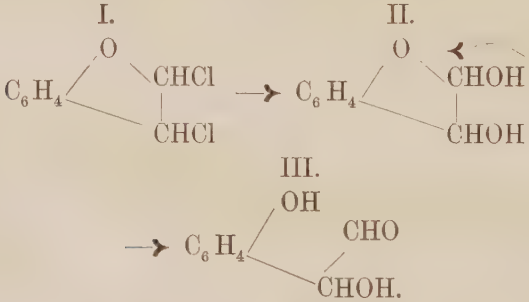
| Berechnet für: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_8O_3$ | I. | II. | III. |
| C 63,16 | 62,7 | 62,8 | 63,3 |
| H 5,26. | 5,3 | 5,3 | 5,4. |

Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, $CS_2$, Aceton, sehr leicht auch in Äther,

Alkohol und Eisessig; in kaltem Ligroin löst er sich nur langsam auf, leicht beim Erwärmen und krystallisiert daraus nicht wieder aus. In Wasser ist der Körper auch ziemlich löslich, er krystallisiert daraus in schönen oft mehrere cm langen Nadeln, es bleibt aber immer ein beträchtlicher Teil gelöst, der nur schwer vollständig auszuäthern ist; mit Wasserdämpfen ist der Körper etwas flüchtig. Die wässerige Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv weinrot. Der Geschmack ist äusserst scharf, die Zunge wird auf einige Zeit taub, der Nachgeschmack ist bitter. Fehlings Lösung wird in der Kälte, amm. $AgNO_3$ erst beim Erwärmen sehr stark reduziert. Diese Eigenschaften sprechen für den o-Oxymandel(säure)aldehyd von der Konstitution:




Die Bildung aus dem Dichlorid ist nach folgenden Gleichungen erfolgt:




Die Verbindung II ist jedenfalls nicht beständig und lagert sich sofort in III um. Die Verbindung hat die typische Gruppe der Zucker, und in Übereinstimmung damit rötet sie unter gewöhnlichen Bedingungen fuchsinschweflige Säure nicht[1]; sie liefert aber wie diese mit Phenylhydrazin ein Osazon von orangegelber Farbe, das

[1] Vergl. Villiers u. Fayolle. Bl. [3] **11**. 692.

in Alkohol schwer löslich ist und daraus als mikrokrystallines Pulver ausfällt, Smp. 197°.

0,0735 g Substanz gab 11,4 ccm N bei 18° u. 762 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{20}H_{18}ON_4$ | |
| N 16,97 | 17,7, |

während sich für das einfache Hydrazon $C_{14}H_{14}O_2N_2$ 11,57 berechnet. Das Semikarbazon war schwer zu erhalten, es fiel häufig eine Schmiere aus, die durch Umkrystallisieren nicht zu reinigen war. Bisweilen krystallisierte es auch in schönen weissen Blättchen aus, die aus Wasser leicht wieder krystallinisch ausfielen, sie waren aber immer noch mit langen Nadeln des freien Aldehyds durchsetzt, und der Smp., den ich an den reinsten Blättchen bei 189—90° fand, lag immer 10—20° tiefer, dementsprechend lieferten auch die Analysen schlechte Zahlen:

I. 0,0874 g Substanz gab 13,6 ccm N bei 17° u. 766 mm,
II. 0,0956 g „ „ 15,6 „ N „ 19° „ 755 „
III. 0,0602 g „ „ 9,2 „ N „ 20° „ 758 „

| Berechnet für: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| $C_9H_{11}O_3N_3$ | I. | II. | III. |
| N 20,10. | 18,0. | 18,4. | 17,2. |

Der Aldehyd löst sich in NaOH mit gelber Farbe, und nach dem Ansäuern ist Salicylaldehyd durch den Geruch zu erkennen, dabei muss sich aus dem Aldehyd ein Mol. HCHO abspalten:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}H-CHO,$$

was in Übereinstimmung mit dem Zerfall der $\alpha$-Oxysäuren steht. Aus der auch möglichen Form des Ketonalkohols würde sich dies viel gezwungener erklären,

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO\div CH_2OH,\end{matrix}$$

wenigstens sind dafür analoge Zersetzungen nicht bekannt. Der entweichende Formaldehyd konnte nachgewiesen werden. Wurde der Aldehyd mit NaOH gekocht, so schwärzten die entweichenden Dämpfe ein Papier mit amm. $AgNO_3$, auch als ein längeres Steigrohr mit einem Watteropfen aufgesetzt worden war, um mitgerissene Flüssigkeitstropfen zurückzuhalten. Die angesäuerte Lösung giebt mit Dampf ein trübes Destillat, das durch $FeCl_3$ rotviolett gefärbt wird, daraus fällt mit $N_2H_4.H_2O$ ein weisses Azid, das wie das vergleichsweise dargestellte Azid des Salizylaldehyds bei 210° schmilzt (im Beilst. ist 205° angegeben) und gleichzeitig damit bei 200° wieder erstarrt. Mit Phenylhydrazin fiel ein weisser Niederschlag aus, der sich schnell bräunte, aber seiner geringen Menge wegen nicht umkrystallisiert werden konnte, sein Smp. 126—27° lag ziemlich weit unter dem verlangten 142—43°, es war aber deutlich von dem intensiv orangefarbenen Osazon verschieden. Die Menge des gebildeten Salicylaldehyds war recht klein und bei der Dampfdestillation blieb ein brauner Rückstand, der scheinbar krystallinische Flocken bildete, der Vorrat war aber zu klein, um ihn zu untersuchen.

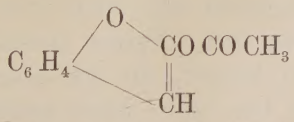
Es lag die Vermutung nahe, dass $CH_3COONa$ mit dem Dichlorid zunächst ein Acetat bildet und dies erst nachher durch Wasser verseift wird. Ich versuchte deshalb, ob ich vielleicht durch $CH_3COOK$ in Eisessig eine bessere Ausbeute erzielen könnte, sie blieb aber bei mehreren Versuchen hinter der in wässeriger Lösung zurück. Am vorteilhaftesten ist es, das essigsaure Natrium erst in der Kälte längere Zeit einwirken zu lassen. Ich brachte zu 75 g kryst. $CH_3COONa$ und 30 g Wasser direkt die ätherische Lösung, die 25 g Cumaron oder höchstens 40 g Dichlorid entsprach, damit eine Einwirkung stattfinden konnte, rührte ich mit einer Turbine kräftig während eines halben Tages durch. Nachdem die Mischung die Nacht über gestanden hatte, brachte ich den Kolben

mit einem Rückflusskühler, durch den ich den Rührer hindurchführte, in ein Wasserbad und wärmte im Lauf des Tages unter beständigem Rühren allmählich auf 50—60° an; am dritten Tage erhitzte ich schliesslich noch mehrere Stunden auf 100°, nachdem ich vorher den Äther hatte verdampfen lassen. Auf diese Weise erhielt ich die zwar nicht grosse, aber doch bei weitem beste Ausbeute von 4,5 g rohem Aldehyd, durch Umkrystallisieren geht dann noch viel verloren.

Bei der Dampfdestillation geht, nachdem das meiste Chlorcumaron übertrieben ist, noch ein anderer Körper mit über, daneben auch etwas Aldehyd. Jener Körper scheidet sich, wenn man die Vorlage wechselt, in den wenigen Tropfen Chlorcumaron, die dann noch übergehen, in kurzen derben Nadeln aus, sie sind chlorfrei, ihr Smp. 112—114°, in Wasser und in Na OH sind sie unlöslich, vollständig geschmacklos, durch $Fe Cl_3$ werden sie nicht gefärbt. Durch fraktionierte Dampfdestillation des Chlorcumarons von allen Versuchen, bevor es destilliert worden war, konnte ich eine etwas grössere Menge erhalten. Um diese vom Aldehyd zu befreien, kochte ich sie mit Wasser aus, und verbrannte den Rest, nach dem Trocknen auf Thon, obwohl er erst den Smp. 103—4° zeigte und seine Reinheit recht zweifelhaft war:

0,0937 g Substanz gab 0,2334 g $CO_2$ und 0,0331 g $H_2O$
gef. 67,9 % C und 4,0 % H.

Das genaueste Atomverhältnis ist hierfür $C_{13} H_9 O_4$ mit 68,12 % C und 3,94 % H, möglich ist es, dass die Verbindung



vorliegt, denn es berechnet sich für $C_{10} H_8 O_3$ 68,2 % C und 4,5 % H, wegen Substanzmangels konnte ich aber eine weitere Prüfung nicht ausführen.

# Anhang.

Ich habe versucht, das Chlorcumaron durch Erhitzen mit kz. HCl oder Alkohol aufzuspalten. Mit kz. HCl war bei 190° eine pechartige Masse entstanden, die nur in NaOH löslich war, daraus aber wieder amorph ausfiel wie sie vorher war. Mit Alkohol war bei der gleichen Temperatur gar keine Einwirkung erfolgt.

Ebenso vergeblich waren die Versuche, das zweite Molekül HCl mit organischen Basen abzuspalten. Pyridin wirkte bei 190° nicht ein, mit Chinolin war bei 250° eine geringe Verschmierung eingetreten, das meiste Chlorcumaron war aber unverändert geblieben, sein Sdp. war noch 196—205°.

Mit Pyridin lässt sich aus dem Dichlorid leicht HCl abspalten, ohne dass Verschmierung oder ein Verlust an Chlorcumaron erfolgt, dies Verfahren bietet aber keinen Vorteil vor der Destillation. Auch das Cumaron selbst wird im Autoklaven bei 180° von alkoholischem Kali angegriffen und wahrscheinlich aufgespalten. Es liefert indifferente Produkte, die den gleichen intensiven Geruch aufweisen wie beim Chlorcumaron, aber wegen ihres um 170° liegenden Sdp. nicht von unverändertem Cumaron zu trennen sind. Ferner entstehen daraus eine Reihe phenolartiger Körper, die ich aber nicht trennen konnte, da sie von 180—300° unter gewöhnlichem Druck und der Rest im Vakuum bis 250° sieden. In Soda war nur eine Spur braunen Öls löslich.

Diese Arbeit wurde im chemischen Institut zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Michaelis und Herrn Professor Dr. Stoermer für ihren stets bereitwilligst erteilten Rat auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.